



Universidad
Carlos III de Madrid

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA

PROYECTO FIN DE CARRERA

INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL MECÁNICA

**ESTUDIO DE TRANSICIONES TÉRMICAS POR ESPECTROSCOPÍA
DE FLUORESCENCIA EN ESTADO ESTACIONARIO EN
MATERIALES COMPUESTOS BASADOS EN PS-BaTiO₃**

Autor

Álvaro García López

Directores

Dania Olmos Díaz

Fco. Javier González Benito

2012

INGENIERIA TÉCNICA INDUSTRIAL MECÁNICA

**ESTUDIO DE TRANSICIONES TÉRMICAS POR ESPECTROSCOPÍA
DE FLUORESCENCIA EN ESTADO ESTACIONARIO EN
MATERIALES COMPUESTOS BASADOS EN PS-BaTiO₃**

Autor:

ÁLVARO GARCÍA LÓPEZ

Directores:

DANIA OLMOS DÍAZ
FCO. JAVIER GONZÁLEZ BENITO

TRIBUNAL

**MARIA DEL MAR HERRERO RODRÍGUEZ
IGNACIO BENAVENTE BARROSO
CARLOS SANTIUSTE ROMERO**

Leganés, 12 de Julio de 2012

Estas líneas son para agradecer tanto a Dania Olmos Díaz como a Fco. Javier González Benito toda la dedicación y energías puestas en este trabajo. Gracias por vuestra paciencia, comprensión y cariño con el que me habéis tratado todos estos meses.

De igual forma quiero agradecer al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid por haberme facilitado sus instalaciones, equipos y materiales para la realización de este proyecto fin de carrera.

Sí hay alguien a quien le tengo que dedicar este proyecto es a mi madre, que se fue hace ya tres años. Estés donde estés, sé que te sentirías orgullosa de verme terminar la carrera. Seguiré creciendo, siempre teniéndote como referencia. También, a mi padre, por todo lo que me tiene que aguantar.

Gracias a todos



RESUMEN

En este trabajo se han estudiado las transiciones térmicas por espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario en materiales compuestos basados en PS-BaTiO₃. Los experimentos han consistido en registrar los espectros de fluorescencia de la matriz y de la interfase en el intervalo de temperaturas desde 35 hasta 160°C. Para el estudio de las transiciones térmicas en la matriz, se empleó la fluorescencia intrínseca del PS. En la preparación de las muestras para el estudio de la matriz se empleó molienda mecánica de alta energía para dispersar las nanopartículas de BT en la matriz. Para el estudio de la interfase, se modificaron superficialmente las nanopartículas de BaTiO₃ para el posterior anclaje de una sonda fluorescente. Después, tras comprobar que se perdía señal de fluorescencia tras la realización de la molienda, se optó por un método alternativo: casting.

Además del estudio de las transiciones térmicas se ha analizado el efecto de la molienda criogénica, el tratamiento térmico y la presencia de las nanopartículas de BaTiO₃. También, se ha optimizado un método de análisis de resultados mediante el uso de diferentes parámetros fotofísicos: primer momento, intensidad integrada y relación de bandas.

Los resultados han permitido el cálculo de intervalos de temperatura vinculados a las transiciones térmicas en la matriz y en la interfase de los materiales compuestos así como a la temperatura de Curie de las nanopartículas.



ABSTRACT

The main objective of this study is to investigate thermal transitions of polystyrene and barium titanate nanocomposites by means of steady state fluorescence spectroscopy. Fluorescence spectra from the matrix and the interphase were collected as a function of temperature in heating cycles from 35 to 160°C. To study the thermal transitions in the matrix, we have used the intrinsic fluorescence of polystyrene. The samples were prepared using high energy ball milling (HEBM). On the other hand, to study the interphase, barium titanate nanoparticles (BaTiO_3) were modified with hydrogen peroxide (H_2O_2) to create more hydroxyl groups on the surface of BaTiO_3 . Then, lissamine rhodamine B sulfonyl chloride (RhdB) was chemically bonded to the surface of barium titanate particles. High energy ball milling was not appropriate to prepare the samples with the fluorophore located at the particles, since their fluorescence signal was lost. Therefore, an alternative method was used to prepare these samples (casting).

Apart from the study of thermal transitions, other effects were also considered in this project. Moreover, we have studied the effect of milling time, thermal treatment and the presence of nanoparticles in the fluorescence emission spectra. An in-depth analysis of fluorescence spectra was done. In fact, several photophysical parameters were considered such as integrated intensity, the first moment of the emission band $\langle \nu \rangle$ in cm^{-1} and fluorescence intensity ratios, obtaining very valuable information. The results, in either studies (matrix and interphase), yielded useful information about thermal relaxations in PS and Curie temperature of the barium titanate nanoparticles.



ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN	1
1.1.- Motivaciones del estudio	1
1.2.- Objetivos.....	2
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS	3
2.1.- Materiales compuestos	3
2.1.1.- Definición.....	3
2.1.2.- Tipos de materiales compuestos.....	4
2.2.- Materiales compuestos de matriz polimérica	5
2.2.1.- Conceptos básicos sobre los polímeros.....	5
2.2.2.- Poliestireno.....	6
2.2.2.1.- Conceptos básicos sobre el poliestireno	6
2.2.2.2.- Temperatura de transición vítrea	7
2.3.- Titanato de Bario	11
2.3.1.- Introducción	11
2.3.2.- Estructura y propiedades del BaTiO ₃	11
2.3.3.- Aplicaciones del BaTiO ₃	14
2.4.- Espectroscopía infrarroja.....	16
2.4.1.- Conceptos básicos	16
2.4.2.- Espectro de infrarrojos	18
2.4.3.- Modelo del oscilador armónico simple	19
2.4.4.- Vibraciones moleculares	22
2.4.5.- Regiones del infrarrojo medio.....	23
2.4.6.- FT-IR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	24
2.4.7.- Preparación de una muestra sólida.....	26
2.5.- Fluorescencia	27
2.5.1.- Fundamentos de la fluorescencia	27
2.5.2.- Espectroscopía de fluorescencia	30
2.5.3.- Sondas y marcadores fluorescentes.....	31
2.5.4.- Parámetros fotofísicos.....	33
2.5.5.- Instrumentación: Fluorímetro.....	34
CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL	36
3.1.- Materiales	36
3.2.- Preparación de muestras	38
3.2.1.- Preparación de las muestras para el estudio de transiciones térmicas en la matriz.....	38
3.2.2.- Preparación de las muestras para el estudio de transiciones térmicas en la interfase..	40



3.3.- Técnicas y métodos experimentales	43
3.3.1.- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	43
3.3.2.- Espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario	43
3.4.- Caracterización de las muestras	45
3.4.1.- Caracterización para el estudio de transiciones térmicas en la matriz	45
3.4.2.- Caracterización para el estudio de transiciones térmicas en la interfase.....	53
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS Y DISCUSIONES	67
4.1.- Estudio de transiciones térmicas en la matriz de materiales compuestos PS-BaTiO ₃	67
4.1.1.- Análisis de espectros de fluorescencia.....	68
4.1.2.- Transiciones térmicas en la matriz.....	78
4.2.- Estudio de transiciones térmicas en la interfase de materiales compuestos PS-BaTiO ₃	98
4.2.1.- Transiciones térmica en la interfase.....	98
CAPÍTULO 5 - CONCLUSIONES	111
REFERENCIAS	113



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.- Estructura química del estireno y del poliestireno	6
Figura 2.2.- Modelo del poliestireno	7
Figura 2.3.- Evolución de la capacidad calorífica en función de la temperatura en polímero cristalinos	8
Figura 2.4.- Evolución de la capacidad calorífica en función de la temperatura en polímero amorfos	9
Figura 2.5.- Comportamiento del módulo de elasticidad en función de la temperatura para distintos tipos de polímeros (cristalino, semicristalino y amorfo).....	9
Figura 2.6.- Estructura tipo perovskita del Titanato de Bario	12
Figura 2.7.- Estructuras cristalinas del Titanato de Bario: a) paraeléctrica-cúbica b)ferroeléctrica-tetragonal	13
Figura 2.8.- Variación de la permitividad del BaTiO ₃ con la temperatura	14
Figura 2.9.- Espectro electromagnético en función de la energía y la longitud de onda.....	16
Figura 2.10.- Regiones IR en el espectro electromagnético	17
Figura 2.11.- Espectro IR del octano expresado en función de la transmitancia (izq.) y de la absorbancia (dcha.).....	18
Figura 2.12.- Ley de Hooke.....	19
Figura 2.13.- Molécula considerada como dos masas unidas por un muelle	20
Figura 2.14.- Curva de energía para un resorte (izq.) y para un enlace aplicando la teoría de mecánica cuántica (dcha.)	21
Figura 2.15.- Curva de energía para un oscilador anarmónico mostrando los niveles vibracionales de un enlace.....	22
Figura 2.16.- Vibraciones moleculares para el grupo -CH ₂	23
Figura 2.17.- Regiones típicas de los diferentes grupos funcionales en el IR.....	24
Figura 2.18.- Esquema de un interferómetro de Michelson	25
Figura 2.19.- Espectrofotómetro FT-IR.....	25
Figura 2.20.- Técnica de pastillaje para la elaboración de muestras sólidas para el estudio por FT-IR	26
Figura 2.21.- Diagrama de Jablonski.....	28
Figura 2.22.- Diagrama de Jablonski simplificado.....	29
Figura 2.23.- Ejemplo de espectros de absorción y emisión	30
Figura 2.24.- Ejemplo de desplazamiento de Stokes.....	30
Figura 2.25.- Esquema de un fluorímetro.....	34
Figura 3.1.- Fórmula química de la dimetilformamida.....	37
Figura 3.2.- Fórmula química del cloruro de sulfonilo de sulforodamina b.....	37
Figura 3.3.- Fórmula química de 3-Aminopropildimetiletoxisilano	38
Figura 3.4.- Representación de la superficie de BaTiO ₃ antes y después de ser tratado con H ₂ O ₂	40



Figura 3.5.- Comparativa de espectros de emisión en función de la apertura de las rendijas de emisión (2.7, 3.6 y 4.5nm) para $\lambda_{exc}=260nm$	45
Figura 3.6.- Comparativa de espectros de emisión normalizados en función de la apertura de las rendijas de emisión (2.7, 3.6 y 4.5nm) para $\lambda_{exc}=260nm$	46
Figura 3.7.- Comparativa de espectros de emisión en función de la apertura de las rendijas de emisión (2.7, 3.6 y 4.5nm) para $\lambda_{exc}=275nm$	46
Figura 3.8.- Comparativa de espectros de emisión normalizados en función de la apertura de las rendijas de emisión (2.7, 3.6 y 4.5nm) para $\lambda_{exc}=275nm$	47
Figura 3.9.- Espectros de emisión en función de λ_{exc} (250, 260, 270, 275 y 280nm) para PS triturado tratado térmicamente a 150°C con apertura de las rendijas de emisión y excitación a 4.5nm	48
Figura 3.10.- Espectros de emisión normalizados en función de λ_{exc} (250, 260, 270, 275 y 280nm) para PS triturado tratado térmicamente a 150°C con apertura de las rendijas de emisión y excitación a 4.5nm	48
Figura 3.11.- Espectros de excitación en función de λ_{em} (310, 315, 320, 325 y 330nm) para PS triturado tratado térmicamente a 150°C. Apertura de las rendijas de emisión y excitación de 4.5nm	49
Figura 3.12.- Espectros de excitación normalizados en función de λ_{em} (310, 315, 320, 325 y 330nm) para PS triturado tratado térmicamente a 150°C. Apertura de las rendijas de emisión y excitación de 4.5nm	49
Figura 3.13.- Comparativa de los espectros de emisión normalizados de las muestras antes del tratamiento térmico. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas emisión y excitación de 4.5nm	50
Figura 3.14.- Comparativa de los espectros de emisión normalizados de las muestras después del tratamiento térmico. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas emisión y excitación de 4.5nm	51
Figura 3.15.- Espectros de emisión de la fibra de óptica a T=35, 100 y 160°C. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas emisión y excitación de 4.5nm.....	52
Figura 3.16.- Espectros de emisión de BaTiO ₃ a T=35, 100 y 160°C. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas emisión y excitación de 4.5nm	52
Figura 3.17.- Espectros FT-IR (4000-400 cm ⁻¹) de las partículas de BaTiO ₃ antes de la modificación superficial (BT comercial), tras la modificación superficial (BT 186h) y tras el anclaje de la sonda fluorescente (BT+Rhdb).....	53
Figura 3.18.- Espectros FT-IR (4000-2600 cm ⁻¹) de las partículas de BaTiO ₃ antes de la modificación superficial (BT comercial), tras la modificación superficial (BT 186h) y tras el anclaje de la sonda fluorescente (BT+Rhdb).....	54
Figura 3.19.- Espectros FT-IR (4000-400 cm ⁻¹) de las partículas de BaTiO ₃ después de la modificación superficial durante 2h a reflujo en un matraz de vidrio.....	54
Figura 3.20.- Comparativa de los espectros de emisión a $\lambda_{exc}=340nm$ de la muestra de BaTiO ₃ modificada superficialmente durante 182h en polipropileno y la modificada a reflujo durante 2h en un matraz de vidrio. Con una apertura de las rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.....	55
Figura 3.21.- Comparativa de los espectros de emisión normalizados a $\lambda_{exc}=340nm$ de la muestra de BaTiO ₃ modificada superficialmente durante 182h en polipropileno y la modificada a reflujo durante 2h en un matraz de vidrio. Con una apertura de las rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.....	56
Figura 3.22.- Espectros de emisión Rhdb en disolución 0,000217M de Rhdb en DMF.....	57
Figura 3.23.- Espectros de excitación Rhdb en disolución 0,000217M de Rhdb en DMF	57
Figura 3.24.- Espectros de emisión de la muestra BT+Rhdb. Apertura de las rendijas de emisión y excitación 4.5nm	58
Figura 3.25.- Espectro de excitación de la muestra BT+Rhdb. Apertura de las rendijas de emisión y excitación 4.5nm	58
Figura 3.26.- Espectros de emisión de las partículas de BaTiO ₃ sin marcar. Para λ_{exc} de la sonda fluorescente Rhdb. Apertura de las rendijas de emisión y excitación 4.5nm	59



Figura 3.27.- Espectros de emisión de la alicuota tomada tras la reacción APMES-RhdB en DMF. Apertura de las rendijas de emisión y excitación de 0.9nm	60
Figura 3.28.- Espectros de excitación de la alicuota tomada tras la reacción APMES-RhdB en DMF. Apertura de las rendijas de emisión y excitación de 0.9nm	60
Figura 3.29.- Espectros de emisión de la alicuota tomada tras la reacción APMES-RhdB-BaTiO ₃ en DMF. Apertura de las rendijas de emisión y excitación de 0.9nm	61
Figura 3.30.- Espectros de excitación de la alicuota tomada tras la reacción APMES-RhdB-BaTiO ₃ en DMF. Apertura de las rendijas de emisión y excitación de 0.9nm	61
Figura 3.31.- Espectros de emisión de la alicuota tomada tras el proceso de lavado con DMF. Apertura de las rendijas de emisión y excitación de 0.9nm	62
Figura 3.32.- Espectros de excitación de la alicuota tomada tras el proceso de lavado con DMF. Apertura de las rendijas de emisión y excitación de 0.9nm	63
Figura 3.33.- Comparativa de los espectros de emisión de las alicuotas tomadas durante el marcaje	63
Figura 3.34.- Comparativa de los espectros de emisión de la muestra BT+RhdB (sólido) y RhdB en disolución	64
Figura 3.35.- Espectro de emisión de la muestra de PS+10%BT-RhdB tras la molienda. Apertura de las rendijas de excitación 4.5nm y de emisión 9nm	65
Figura 3.36.- Espectros de emisión de las muestras preparadas por casting antes del tratamiento térmico. Apertura de rendijas de emisión y excitación de 9nm	66
Figura 3.37.- Espectros de emisión de las muestras preparadas por casting después del tratamiento térmico. Apertura de rendijas de emisión y excitación de 9nm	66
Figura 4.1.- Espectros de emisión normalizados de las muestras de PS triturado y PS molido a temperatura ambiente sin tratamiento térmico. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas de emisión y excitación de 4.5nm	69
Figura 4.2.- Espectros de emisión de la muestra de PS triturado a temperatura ambiente antes y después del tratamiento térmico. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas de emisión y excitación de 4.5nm	70
Figura 4.3.- Espectros de emisión de la muestra de PS molido a temperatura ambiente antes y después del tratamiento térmico. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas de emisión y excitación de 4.5nm	70
Figura 4.4.- Espectros de emisión de la muestra de PS+1%BT a temperatura ambiente antes y después del tratamiento térmico. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas de emisión y excitación de 4.5nm	71
Figura 4.5.- Espectros de emisión de la muestra de PS+2%BT a temperatura ambiente antes y después del tratamiento térmico. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas de emisión y excitación de 4.5nm	72
Figura 4.6.- Espectros de emisión de la muestra de PS+4%BT a temperatura ambiente antes y después del tratamiento térmico. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas de emisión y excitación de 4.5nm	72
Figura 4.7.- Espectros de emisión de la muestra de PS+10%BT a temperatura ambiente antes y después del tratamiento térmico. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas de emisión y excitación de 4.5nm	73
Figura 4.8.- Comparativa de la intensidad integrada a temperatura ambiente para las muestras sin tratamiento térmico	74
Figura 4.9.- Comparativa de la intensidad integrada a temperatura ambiente para las muestras con tratamiento térmico	74
Figura 4.10.- Comparativa del primer momento $\langle v \rangle$ (cm ⁻¹) a temperatura ambiente para las muestras sin tratamiento térmico	75
Figura 4.11.- Comparativa del primer momento $\langle v \rangle$ (cm ⁻¹) a temperatura ambiente para las muestras con tratamiento térmico	75



Figura 4.12.- Comparativa de la relación de bandas excímero-monómero a temperatura ambiente para las muestras con y sin tratamiento térmico	77
Figura 4.13.- Comparativa de la relación de bandas (324-383nm) a temperatura ambiente para las muestras con y sin tratamiento térmico	78
Figura 4.14.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS triturado en el intervalo de temperaturas de 35 a 140°C	79
Figura 4.15.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS molido en el intervalo de temperaturas de 35 a 140°C	79
Figura 4.16.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS+1%BT en el intervalo de temperaturas de 35 a 160°C	80
Figura 4.17.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS+2%BT en el intervalo de temperaturas de 35 a 140°C	81
Figura 4.18.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS+4%BT en el intervalo de temperaturas de 35 a 160°C	81
Figura 4.19.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS+10%BT en el intervalo de temperaturas de 35 a 160°C	82
Figura 4.20.- Comparativa de la intensidad de emisión a temperatura ambiente para la muestra de PS+4%BT sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico y tras haber realizado el estudio de transiciones térmicas. $\lambda_{exc}=260nm$	83
Figura 4.21.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS triturado	84
Figura 4.22.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS molido	85
Figura 4.23.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+1%BT	85
Figura 4.24.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+2%BT	86
Figura 4.25.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+4%BT	86
Figura 4.26.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+10%BT	87
Figura 4.27.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS triturado	89
Figura 4.28.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS molido	89
Figura 4.29.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+1%BT	90
Figura 4.30.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+2%BT	90
Figura 4.31.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+4%BT	91
Figura 4.32.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+10%BT	91
Figura 4.33.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función del logT para la muestra de PS triturado	92
Figura 4.34.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función del logT para la muestra de PS molido	93
Figura 4.35.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función del logT para la muestra de PS+1%BT	93
Figura 4.36.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función del logT para la muestra de PS+2%BT	94
Figura 4.37.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función del logT para la muestra de PS+4%BT	94
Figura 4.38.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función del logT para la muestra de PS+10%BT	95
Figura 4.39.- Comparativa de la relación de bandas (I_{324nm}/I_{383nm}) en el intervalo 35-160°C para las muestras tratadas térmicamente y sometidas a transiciones térmicas	96



Figura 4.40.- Comparativa de la relación de bandas excímero-monómero (I_{322nm}/I_{284nm}) en el intervalo 35-160°C para las muestras tratadas térmicamente y sometidas a transiciones térmicas	96
Figura 4.41.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS+1%BT-RhdB en el intervalo de temperaturas 35 a 160°C	100
Figura 4.42.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS+2%BT-RhdB en el intervalo de temperaturas 35 a 160°C	100
Figura 4.43.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS+4%BT-RhdB en el intervalo de temperaturas 35 a 160°C	101
Figura 4.44.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS+10%BT-RhdB en el intervalo de temperaturas 35 a 160°C	101
Figura 4.45.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+1%BT-RhdB	103
Figura 4.46.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+2%BT-RhdB	103
Figura 4.47.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+4%BT-RhdB	104
Figura 4.48.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+10%BT-RhdB	104
Figura 4.49.- $\ln I$ en función de $1/T$ (K^{-1}) para la muestra de PS+1%BT-RhdB	105
Figura 4.50.- $\ln I$ en función de $1/T$ (K^{-1}) para la muestra de PS+2%BT-RhdB	106
Figura 4.51.- $\ln I$ en función de $1/T$ (K^{-1}) para la muestra de PS+4%BT-RhdB	106
Figura 4.52.- $\ln I$ en función de $1/T$ (K^{-1}) para la muestra de PS+10%BT-RhdB	107
Figura 4.53.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+1%BT-RhdB	108
Figura 4.54.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+2%BT-RhdB	108
Figura 4.55.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+4%BT-RhdB	109
Figura 4.56.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+10%BT-RhdB	109



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1.- Cantidades y porcentajes de material utilizados en la preparación de las muestras por molienda criogénica	39
Tabla 4.1.- Intervalos de cambio de comportamiento de material	87
Tabla 4.2.- Intervalos de temperatura para $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	92
Tabla 4.3.- Temperatura de transición vítrea calculadas para cada muestra a partir del primer momento en función del $\log T$	95
Tabla 4.4.- Temperaturas obtenidas mediante el parámetro fotofísico de la intensidad integrada	105
Tabla 4.5.- Temperaturas de transición obtenidas mediante el parámetro fotofísico LnI	107
Tabla 4.6.- Temperaturas obtenidas mediante el parámetro fotofísico del primer momento	110



1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- MOTIVACIONES DEL ESTUDIO

Las propiedades de los materiales compuestos dependen directamente de sus constituyentes. Por ello, resulta de vital importancia la caracterización y estudio del material previo al diseño y uso final. Existen un gran número de técnicas que permiten estudiar los cambios en las propiedades de los materiales. Estudios como análisis térmicos, microscopía de fuerza atómica (AFM, atomic force microscopy) y métodos de dispersión de luz (luz visible o Rayos-X) han sido utilizados para estudiar el comportamiento de los polímeros. Aunque es difícil detectar la temperatura de transición vítrea (T_g) por estas técnicas [1]. El empleo de espectroscopía de fluorescencia para el estudio de las transiciones térmicas puede ser una buena alternativa por su alta sensibilidad.

En el estudio de polímeros, los métodos de luminiscencia basados en la dependencia de la emisión de fluorescencia con la temperatura, están relacionados con los procesos térmicos de relajación. De esta manera podemos llegar a conocer la temperatura de transición vítrea del material [2]. En estudios anteriores se ha demostrado que la técnica de espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario puede aportar información detallada sobre el microentorno alrededor de la sonda o marcador fluorescente y, en consecuencia, aportar información muy valiosa sobre estructura o los cambios a escala molecular que ocurren en el polímero [3-10]. En este proyecto, se ha utilizado la emisión intrínseca del poliestireno para su estudio por esta técnica.

El material escogido en este estudio para formar parte del relleno por sus buenas propiedades (material dieléctrico, alta permitividad, propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas y termoeléctricas) ha sido el BaTiO_3 . Desde que este material es usado ampliamente, se han desarrollado diversas técnicas de modificación superficial. Nosotros nos basaremos en una de ellas, la modificación superficial del BaTiO_3 con H_2O_2 para el aumento de los grupos OH, para anclar un fluoróforo a su superficie y estudiar su comportamiento [11,12].



Por tanto, debido a las buenas propiedades dieléctricas del BaTiO_3 y al fácil conformado de la matriz de PS, dicho conjunto resulta idóneo para la fabricación de numerosos dispositivos electrónicos [12]. En concreto, este proyecto se centra en la caracterización y el estudio de las transiciones térmicas por espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario en materiales compuestos basados en PS relleno con partículas de BaTiO_3 con un diámetro promedio de 200 nm.

1.2.- OBJETIVOS

- El objetivo principal del proyecto es el estudio de las transiciones térmicas por espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario en materiales compuestos basados en PS- BaTiO_3 . En particular, se abordará el estudio de las transiciones térmicas en la matriz de los materiales compuestos mediante el empleo de la fluorescencia intrínseca del poliestireno. Y en la interfase, mediante el anclaje de un marcador fluorescente en la superficie de las partículas de BaTiO_3 .
- Además, se plantean los siguientes objetivos específicos:
 - Estudio del efecto del tratamiento térmico, la molienda criogénica y la presencia de nanopartículas en las muestras de PS- BaTiO_3 .
 - Optimización de un método de análisis de resultados mediante el uso de diferentes parámetros fotofísicos identificando cuál o cuáles son los más apropiados en cada caso.
 - Desarrollo de un protocolo de modificación y marcaje de las nanopartículas de BaTiO_3 que permita el estudio de las transiciones térmicas por espectroscopía de fluorescencia en la interfase de los materiales compuestos.



2.- FUNDAMENTOS

2.1.- MATERIALES COMPUESTOS

2.1.1.- Definición

A lo largo de la historia, la evolución del hombre ha estado unida al descubrimiento de nuevos materiales. Aunque el concepto de material compuesto pueda parecer novedoso, se llevan utilizando materiales compuestos desde hace miles de años. Un claro ejemplo, lo tenemos en la madera, que combina fibras de celulosa de estructura tubular con una matriz de lignina [13-15].

Se entiende por material compuesto, todo material formado por la combinación a nivel macroscópico de dos materiales distintos sin que se produzca reacción química entre ellos. En general, en los materiales compuestos podemos identificar dos o más fases diferentes: una continua, constituida por la matriz, y otra fase discontinua, denominada refuerzo o relleno. La identificación de los materiales y la de su interfase debe ser posible de distinguir por medios físicos [14].

La parte de material encargada de fijar las fibras en el ordenamiento geométrico deseado, transmitir los esfuerzos, proteger las fibras frente a esfuerzos de compresión y frente a medios externos se denomina matriz [16, 17]. El constituyente o constituyentes que se agregan a la matriz para mejorar las propiedades mecánicas, la rigidez y otro tipo de propiedades, se les llama refuerzo. En caso de no mejorar las propiedades mecánicas y sí otras propiedades como la conductividad térmica o la resistencia eléctrica se les llama relleno. Por último, la región contigua que separa a los diferentes constituyentes se denomina intercara o interfase. La interfase juega un papel fundamental en las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos ya que de esta depende no sólo una buena unión entre matriz y refuerzo sino las propiedades macroscópicas del material [18, 19].



Por último, cabe destacar que las propiedades del conjunto deben ser mejores que las propiedades de las fases actuando independientemente. Esto dependerá de las características de los constituyentes, de la geometría y de la distribución de las fases.

2.1.2.- Tipos de materiales compuestos

Existen diversas formas de clasificar a los materiales compuestos. Si la clasificación es en función de la naturaleza de la matriz podemos distinguir tres grupos:

- Matriz metálica o Metal Matrix Composites (MMCs)
- Matriz cerámica o Ceramic Matrix Composites (CMCs)
- Matriz polimérica o Polymer Matrix Composites (PMCs)

Por último, se clasifican en función de la distribución de los diferentes tipos de compuestos, tanto de factores dimensionales como morfológicos de los refuerzos:

- Fibras continuas: orientadas o distribuidas aleatoriamente.
- Fibras cortas: orientadas o en disposición aleatoria.
- Particulado (macropartículas esféricas, planas, elipsoides, irregulares, huecas).
- Dispersión reforzada, como los particulados, pero con la limitación en el tamaño de partícula por debajo de $1\mu\text{m}$.
- Estructuras laminares.
- Esqueletos o redes interpenetrantes.
- Multicomponentes, fibras, partículas, etc [20].

En nuestro estudio, nos centraremos en materiales compuestos de matriz polimérica y relleno de nanopartículas de titanato de bario con el objetivo de fabricar un material con propiedades piezoeléctricas. En principio, teniendo en cuenta que se van a emplear nanopartículas y, asumiendo una dispersión homogénea y uniforme en toda la matriz, se puede asumir que obtendremos materiales compuestos isotrópicos.



2.2.- MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

2.2.1.- Conceptos básicos sobre polímeros

Las matrices poliméricas, en general, son compuestos orgánicos de elevado peso molecular, producto de reacciones de polimerización por adición o condensación de diferentes compuestos de base. Las propiedades de los polímeros vienen determinadas por dos características fundamentales: la estructura química y la distribución de pesos moleculares.

Cuando el peso molecular aumenta, las propiedades mecánicas como la tensión máxima a la tracción y tenacidad mejoran. Sin embargo, el aumento de las propiedades mecánicas es menos acusado cuanto mayor es el peso molecular, y además, la facilidad de procesar un polímero disminuye rápidamente debido a que el punto de fusión y la viscosidad de éste aumentan [20].

La unión de los monómeros se realiza siempre mediante enlaces covalentes. Por otra parte, la cohesión entre cadenas diferentes puede ser de naturaleza muy diversa, y está fuertemente condicionada por las características de los átomos y de los sustituyentes de la cadena principal. La polaridad y el volumen de estos átomos afectarán especialmente a las fuerzas de cohesión entre cadenas, que a su vez determinarán la flexibilidad del material, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y cristalización.

A mayor fuerza de cohesión entre las cadenas, el polímero será más rígido, y por tanto, mayor será la temperatura de fusión en el caso de polímeros cristalinos o temperatura de reblandecimiento en el caso de los no cristalinos o amorfos.

En los materiales termoestables, el calentamiento a temperaturas elevadas produce la rotura de los enlaces entrecruzados y la degradación del polímero. Es por ello por lo que no pueden reblandecerse después de ser moldeadas por calor y presión.

Por otra parte, los polímeros termoplásticos se caracterizan por fundirse bajo la acción del calor o, al menos, se reblandecen lo suficiente al debilitarse las fuerzas del tipo de Van der Waals como para ser moldeados con facilidad.

El polímero termoplástico elegido en este trabajo para formar parte de la matriz por su

facilidad en el conformado (podremos hacer películas muy finas que con otros tipos de polímeros no sería posible), por ser un material capaz de emitir fluorescencia y por ser económico y haber sido caracterizado anteriormente será el poliestireno (PS).

2.2.2.- Poliestireno

2.2.2.1.- Conceptos básicos sobre el Poliestireno

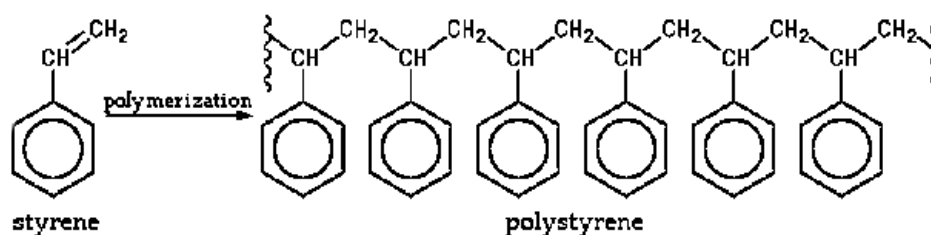


Figura 2.1.- Estructura química del estireno y del poliestireno [21].

El poliestireno (PS) es uno de los plásticos más usados en la actualidad. Podemos encontrarlo en envases, accesorios, construcción, automóviles, componentes electrónicos, muebles, juguetes... En definitiva, está presente en una gran parte de los productos que nos rodean.

La macromolécula del poliestireno está formada por la unión de forma repetida del monómero llamado estireno $[-CH(C_6H_5)-CH_2-]$ (figura 2.1). En su forma pura, este compuesto aromático polimeriza lentamente por adición a temperatura ambiente. El monómero se obtiene a partir de etil-benceno. Su polimerización ocurre a través de las uniones $CH=CH_2$ formando cadenas lineales no ramificadas de cientos de miles de unidades monoméricas [22].

El tipo de interacciones entre las cadenas de PS son fuerzas de van der Waals, más concretamente, fuerzas intermoleculares débiles del tipo London (dipolo inducido-dipolo inducido).

Es un polímero formado por un anillo bencénico muy voluminoso, que impide que existan simetrías. También, el volumen, impide que las cadenas se alineen, dando lugar a una estructura amorfa (figura 2.2).

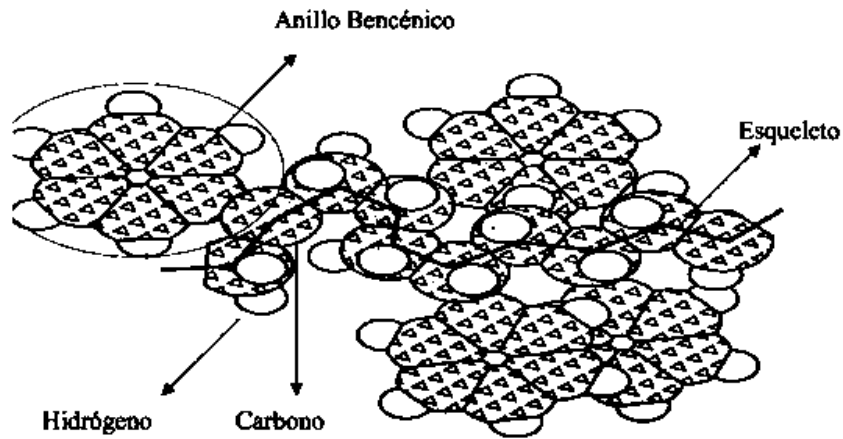


Figura 2.2.- Modelo del poliestireno [19].

El PS presenta buenas propiedades ópticas. Es transparente e incoloro y se degrada con la luz volviéndose amarillento. A temperatura ambiente presenta buenas propiedades mecánicas. También, tiene un fácil procesamiento y es muy barato [19].

2.2.2.2.- Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea (T_g) se presenta principalmente en los polímeros con estructura amorfa. Aunque los polímeros semicristalinos pueden presentar también temperatura de transición vítrea al tener regiones amorfas. La parte amorfa del polímero sólo experimentará transición vítrea y la porción cristalina fusión. En el caso del PS, la T_g es 99.85°C (373K) [23].

Cuando el polímero se enfría por debajo de la temperatura de transición vítrea, se vuelve rígido y quebradizo, igual que el vidrio. Algunos polímeros se emplean a temperaturas por encima de la T_g y otros por debajo.

Se dice que un polímero ha alcanzado su temperatura de transición vítrea cuando comienza a fluir, es decir, cuando los enlaces secundarios de las moléculas son muy débiles en relación a la energía adquirida por el polímero, y las cadenas comienzan a moverse. Este movimiento produce cambios en las propiedades del material.

Para entender de una manera más clara el concepto de temperatura de transición vítrea vamos a diferenciar el comportamiento de los polímeros cristalinos de los amorfos.

Cuando calentamos un polímero cristalino a velocidad constante, la temperatura aumentará a velocidad constante hasta llegar al punto de fusión. En este momento, la temperatura se mantendrá constante ya que toda la energía que se agregue al polímero cristalino en su punto de fusión se utilizará en la fusión y no en el aumento de la temperatura. Una vez que el polímero funde totalmente, la temperatura comienza a ascender de nuevo, pero ahora lo hace a una velocidad más lenta ya que el polímero fundido tiene mayor capacidad calorífica que el polímero cristalino en estado sólido, y puede absorber más capacidad calorífica con incrementos de temperatura más pequeños (véase figura 2.3) [24].

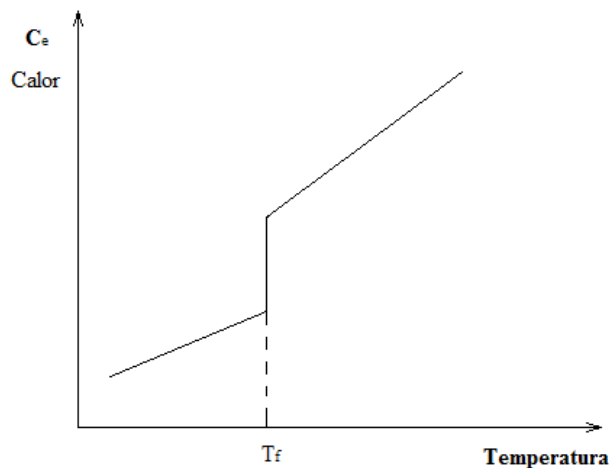


Figura 2.3.- Evolución de la capacidad calorífica en función de la temperatura en polímeros cristalinos [24].

Por otra parte, si calentamos un polímero amorfo hasta su temperatura de transición vítrea sucede algo diferente. Primero se calienta y la temperatura se eleva a una velocidad determinada por el calor específico del polímero. Cuando se alcanza la T_g , la temperatura sigue aumentando sin detenerse, es decir, no hay calor latente de transición vítrea. Por encima de la T_g el polímero experimenta un incremento en calor específico puesto que la transición vítrea involucra un cambio en el calor específico pero no en el calor latente (ver figura 2.4) [24].

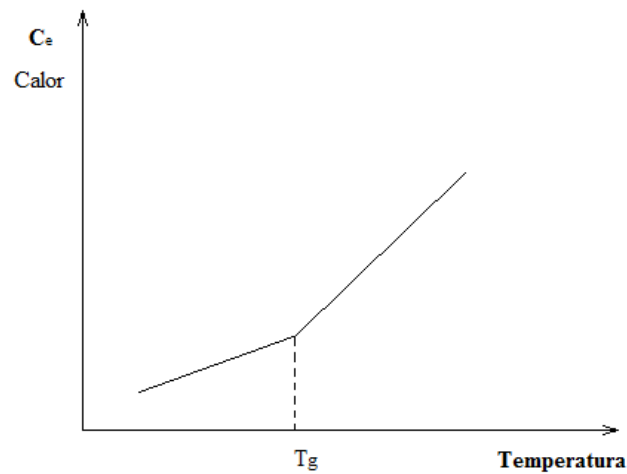


Figura 2.4.- Evolución de la capacidad calorífica en función de la temperatura en polímeros amorfos [24].

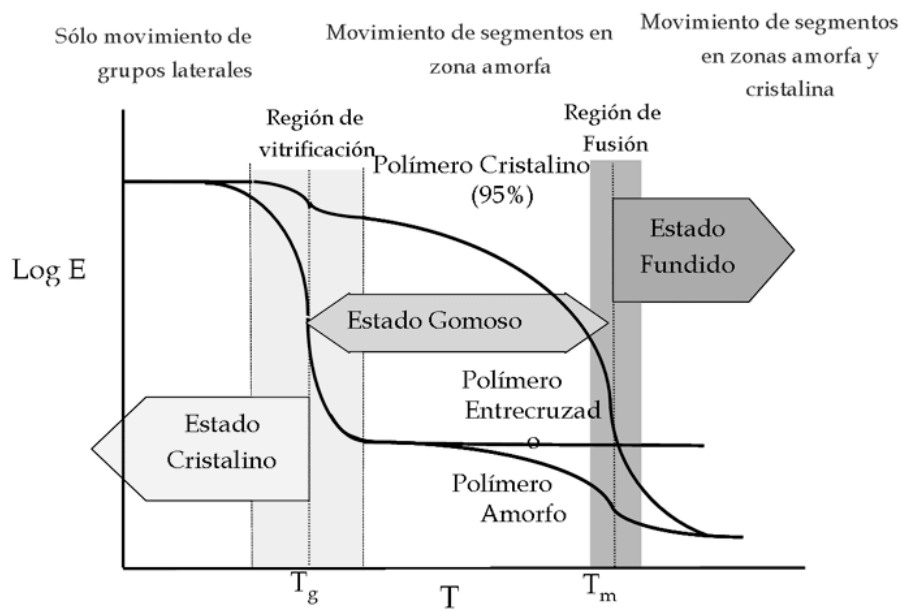


Figura 2.5.- Comportamiento del módulo de elasticidad en función de la temperatura para distintos tipos de polímeros (cristalino, semicristalino y amorfo) [25].

En nuestro caso, estudiaremos el comportamiento del PS al superar la temperatura de T_g . Dicha temperatura, depende de la estructura del polímero. Los polímeros cuyas cadenas tienen mayores posibilidades de movilidad tendrán una menor T_g que los polímeros cuyas cadenas no puedan moverse.



Los factores que afectan a los movimientos son:

- Volumen de los grupos laterales: En el caso del PS, los anillos aromáticos son muy voluminosos además de estructuras muy rígidas (impiden giros y movimientos de las cadenas). Cuanto mayor sea el volumen del grupo lateral, mayor será la Tg.
- Interacciones intermoleculares: Las fuerzas de atracción entre moléculas o entre átomos de moléculas distintas son de gran importancia en la Tg. Las fuerzas de Van der Waals, interacciones bipolares y enlaces de hidrógeno aumentan la cantidad de energía necesaria para desorganizar las cadenas y por tanto, la Tg.
- Volumen libre: Cuanto mayor sea el volumen libre, mayor libertad de movimientos habrá, y menor será la Tg.
- Peso molecular: La movilidad de las moléculas del polímero influyen en el peso molecular. A menor movilidad, mayor peso molecular pues habrá menos extremos libres en el polímero y por tanto, mayor Tg.
- Cristalinidad: en los polímeros no amorfos, la formación de cristales impide los movimientos de las cadenas, actuando como puntos de sujeción. Con lo que a mayor porcentaje de cristalinidad mayor será la Tg [24].



2.3.- TITANATO DE BARIO

2.3.1.- Introducción

El titanato de bario (BaTiO_3) es un material cerámico ferroeléctrico. Su alta permitividad (ϵ), propiedades piezoeléctricas, ferroeléctricas y termoeeléctricas, y su elevado índice de refracción (2.4) lo convierten en un material ampliamente utilizado en la fabricación de componentes electrónicos y dispositivos ópticos.

Las propiedades del titanato de bario están fuertemente influenciadas por la presencia de defectos, especialmente vacantes de oxígeno. A través de modificaciones adecuadas se obtienen características muy interesantes para múltiples aplicaciones.

Todos los materiales ferroeléctricos como el BaTiO_3 presentan cuatro propiedades generales: en ausencia de un campo externo presentan polarización espontánea, bajo la acción de un campo externo podemos invertir su polarización, poseen dominios de polarización y sufren transiciones ferroeléctricas-paraeléctricas [26-28].

2.3.2.- Estructura y propiedades del BaTiO_3

La temperatura de Curie (T_c) está presente en todos los materiales ferroeléctricos. Por encima de ella, el material no exhibe ferroelectricidad. Mientras que a temperaturas menores, el BT se comporta como un material ferroeléctrico. En el punto de Curie, los materiales ferroeléctricos presentan una transición de fase paraeléctrica-ferroeléctrica. Si el material presenta más de una fase ferroeléctrica, la temperatura a la cual se transforma de una fase a otra se denomina temperatura de transición.

Cerca del punto de Curie o de transición, las propiedades termodinámicas, incluyendo dieléctricas, elásticas, ópticas y constantes térmicas muestran un comportamiento inestable. Esto es debido a la distorsión de la estructura cristalina al cambiar de fase [28, 29].

En la fase paraeléctrica, el titanato de bario posee una estructura cristalina de tipo perovskita. Este tipo de estructura está constituida por una red ternaria de fórmula ABO_3 , donde A y B son cationes de diferente tamaño. Su estructura cristalina es FCC (cúbica centrada en las caras) donde el catión mayor A, y el oxígeno componen la estructura FCC mientras el catión B, de menor tamaño, ocupa la posición intersticial octaédrica de la red (figura 2.6) [30]. En la estructura cúbica simple podemos encontrar 5 átomos por celdilla unidad (3 átomos O^{2-} , 1 átomo Ba^{2+} y 1 átomo Ti^{4+}). Esta estructura se mantiene estable entre los $120^{\circ}C$ y $1460^{\circ}C$. El momento dipolar eléctrico se anula provocando que el material no posea ninguna propiedad eléctrica.

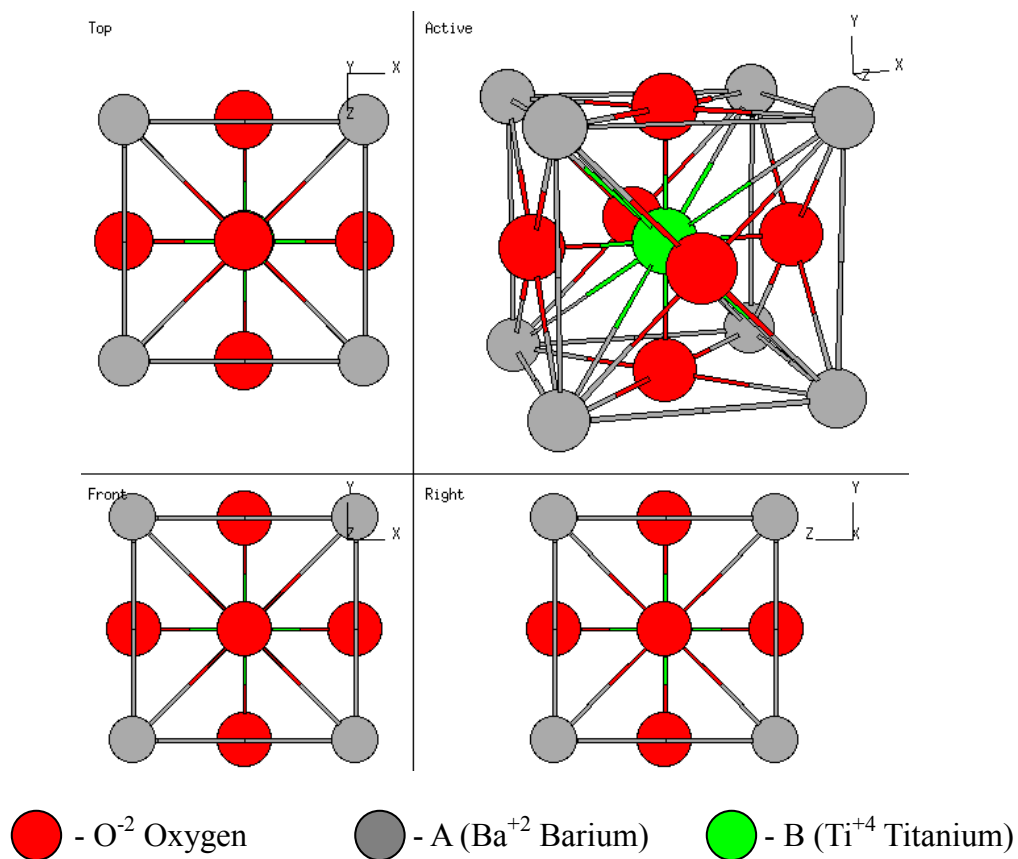


Figura 2.6.- Estructura tipo perovskita del titanato de bario [28].

Cuando la temperatura disminuye desde los $120^{\circ}C$ hasta los $0^{\circ}C$, el material pasa a tener una estructura de celda unidad tetragonal con una fase ferroeléctrica. Tanto la estructura cúbica como la tetragonal son las estructuras cristalinas más importantes en el caso del

BaTiO_3 . Si observamos la figura 2.7, en la estructura tetragonal, el átomo de titanio se desplaza a lo largo del eje c desde su posición centrosimétrica generando un dipolo eléctrico permanente. El alargamiento de la celdilla unidad en la estructura tetragonal en la dirección del eje c y la desviación del radio c/a desde la unidad se emplea como indicativo de la presencia de fase ferroeléctrica [30].

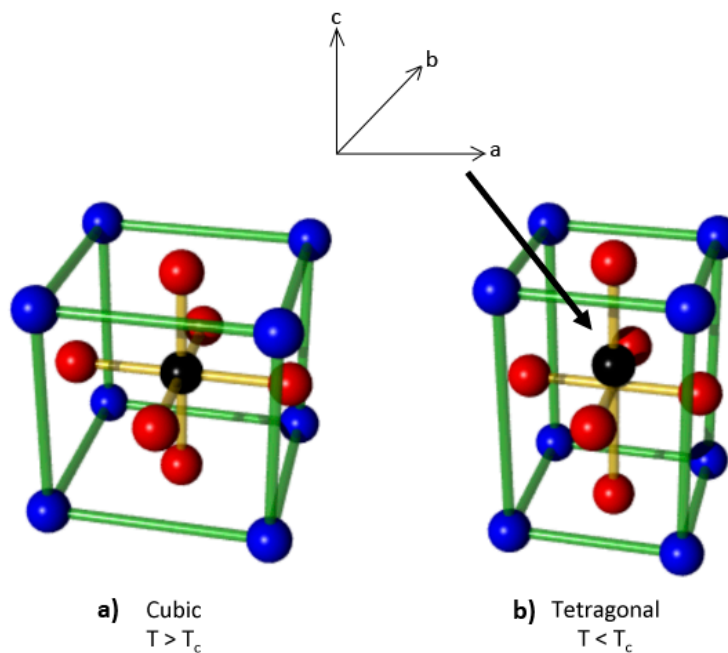


Figura 2.7.- Estructura cristalinas del titanato de bario : a) paraeléctrica-cúbica b)ferroeléctrica-tetragonal.

Si continuamos disminuyendo la temperatura desde los 0°C hasta los -90°C , el material pasa a tener estructura ortorrómbica y por debajo de -90°C nuestro material vuelve a sufrir un cambio en la estructura cristalina aunque para ambas estructuras se mantiene la fase ferroeléctrica [31].

Por último, es importante destacar que la permitividad dieléctrica (ϵ) también varía con la temperatura. La figura 2.8 muestra la variación para el caso del titanato de bario. Se observan cuatro picos correspondientes a las cuatro transiciones entre las fases cristalinas: paraeléctrica-cúbica, ferroeléctrica-tetragonal, ortorrómbica y romboédrica [31].

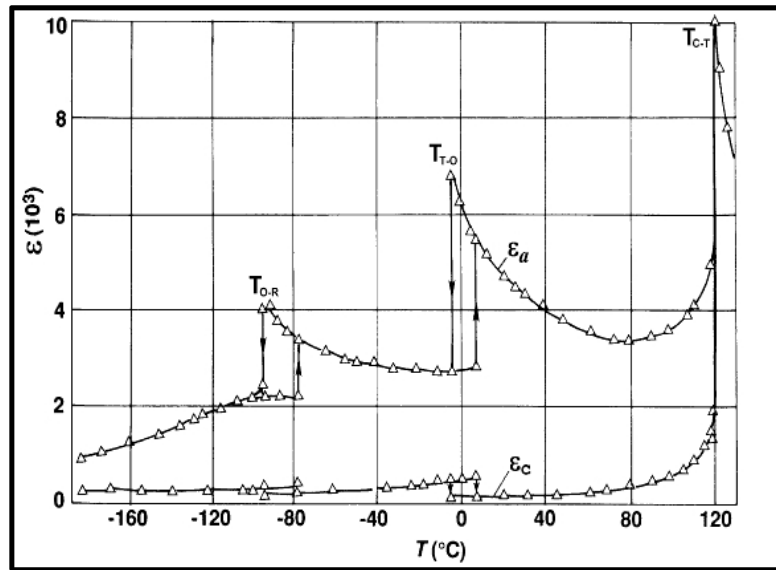


Figura 2.8.- Variación de la permitividad del BaTiO₃ con la temperatura [31].

2.3.3.- Aplicaciones del BaTiO₃

- **Ferroelectricidad:** Es la capacidad que presentan ciertos materiales (titanato de bario, titanato-zirconato de plomo o titanato de bismuto) para retener información en su estructura cristalina sin necesidad de estar conectados a una fuente de energía, como pilas o corriente eléctrica.

La información es almacenada gracias a la polarización eléctrica que poseen, que puede ser activada externamente por un voltaje, y aún cuando éste sea retirado, dicha polarización persiste.

La ferroelectricidad de un material depende de la estructura cristalina y de la temperatura. Además, decrece a medida que el tamaño de grano disminuye [32]. Estos materiales, generalmente cerámicos, están presentes en las memorias portátiles o pendrives, micrófonos, encendidos piezoeléctricos y condensadores de alta eficiencia. También están siendo probados para la fabricación de memorias no-volátiles de alta densidad para la computación aeroespacial, pues además, presentan una alta resistencia a la radiación [26].



- **Piezoelectricidad:** Es un fenómeno presentado por determinados cristales que adquieren polarización en su masa y cargas eléctricas en su superficie al ser sometidos a tensiones mecánicas (efecto directo), y que se deforman bajo la acción de fuerzas internas al ser sometidos a un campo eléctrico (efecto inverso). Los materiales piezoeléctricos son cristales naturales o sintéticos, minerales u orgánicos, que no poseen centro de simetría. El efecto de una compresión o de un cizallamiento consiste en disociar los centros de gravedad de las cargas positivas y de las cargas negativas. Aparecen de este modo dipolos elementales en la masa y, por influencia, cargas de signo opuesto en las superficies enfrentadas. Pueden distinguirse dos grupos de materiales: los que poseen carácter piezoeléctrico de forma natural (cuarzo, turmalina) y los llamados ferroeléctricos, que presentan propiedades piezoeléctricas tras ser sometidos a una polarización (tantalato de litio, nitrato de litio, berlinita en forma de materiales monocristalinos y cerámicas o polímeros polares bajo forma de microcristales orientados). Las aplicaciones de la piezoelectricidad están relacionadas con la transformación de las tensiones mecánicas en señales eléctricas y viceversa (captadores de presión, de fuerza o de aceleración, transductores electroacústicos) [32].

2.4.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

2.4.1.- Conceptos básicos

El estudio de la interacción entre los diferentes tipos de radiación y la materia se llama espectroscopía y el gráfico que describe la intensidad de esta interacción se llama espectro. A partir de los espectros podemos obtener una gran cantidad de información sobre la estructura de la materia.

Resulta interesante observar cómo se manifiesta la energía a diferentes longitudes de onda. En la figura 2.9, observamos como la energía de la radiación es inversamente proporcional a la longitud de onda y directamente proporcional a la frecuencia. A menor longitud de onda tendremos una mayor radiación.

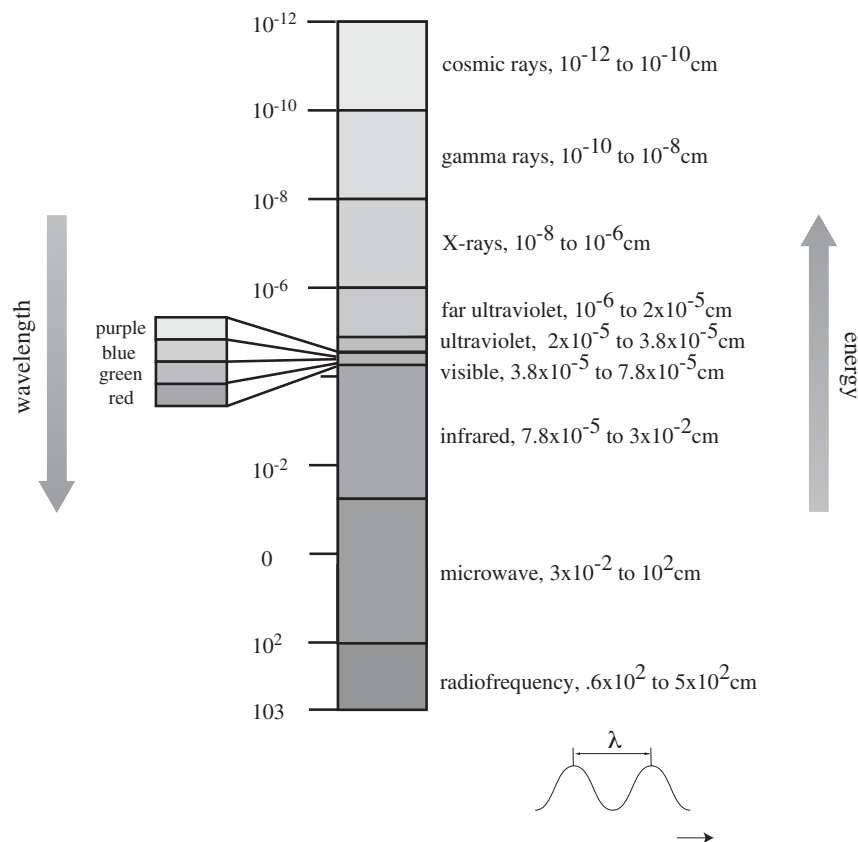


Figura 2.9.- Espectro electromagnético en función de la energía y la longitud de onda[33].



Toda radiación electromagnética está relacionada con la energía de los fotones a través de su frecuencia o longitud de onda.

$$\varepsilon = h \cdot \nu \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon = \text{Energía de radiación correspondiente a un fotón (cal)} \\ h = \text{cte de Planck (1,58.10}^{-31} \text{ cal/s)} \\ \nu = \text{frecuencia de radiación (Hz o s}^{-1}) \end{array} \right. \quad (2.1)$$

Por otro lado, la frecuencia de la radiación está relacionada con la velocidad de la luz ($c=3.10^{10}$ cm/s) y la longitud de onda (λ) expresada en centímetros.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2.2)$$

Los espectros infrarrojos se expresan en número de ondas (cm^{-1}) y su clasificación es la siguiente (véase figura 2.10):

- Infrarrojo lejano 10 a 650cm^{-1}
- Infrarrojo medio (IR) 650 a 4000cm^{-1}
- Infrarrojo cercano o próximo 4000 a 12500cm^{-1}

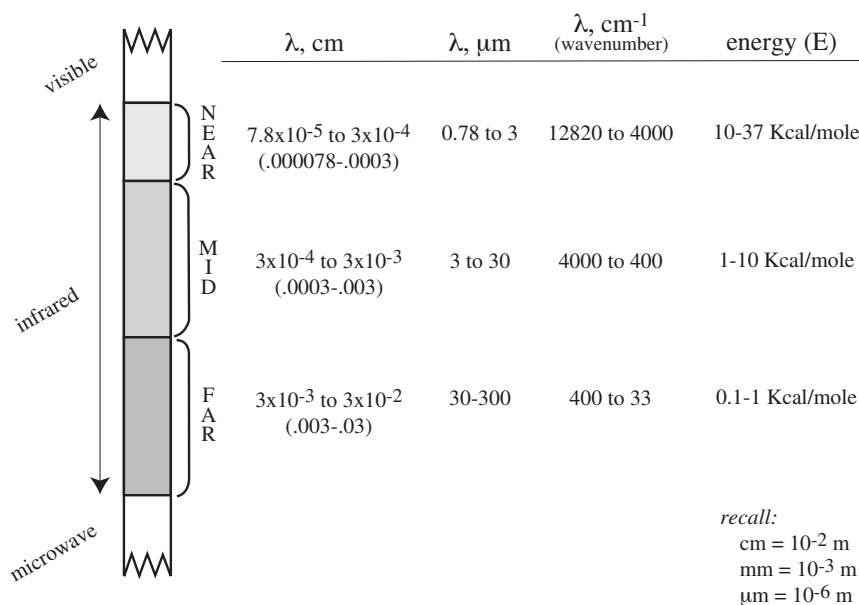


Figura 2.10.- Regiones IR en el espectro electromagnético [33].

2.4.2.- Espectro de infrarrojos

En espectroscopía infrarroja, se expone una molécula orgánica a radiación infrarroja. Cuando la energía radiante coincide con la energía específica de vibración molecular, ocurre la absorción.

Los espectros IR muestran la absorción de energía radiante dando lugar a bandas de absorción características de cada grupo funcional. Por tanto, a partir del espectro infrarrojo podemos determinar qué grupos se encuentran en una molécula.

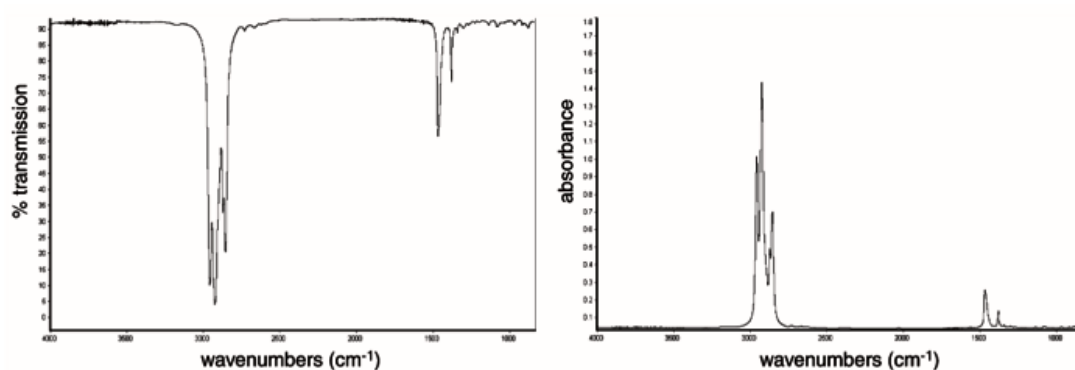


Figura 2.11.- Espectro IR del octano expresado en función de la transmitancia (izq.) y en función de la absorbancia (dcha.) [13].

Como vemos en la figura 2.11, en el eje X se representa el número de onda (cm^{-1}) que es proporcional a la energía (tendremos mayores energías de vibración cuanto más a la izquierda estemos en el espectro). En el eje Y, se representa el número de fotones absorbidos como transmitancia (T), que es el cociente entre la intensidad de luz que sale de la muestra (I_T) y la que llega a la misma (I_0) multiplicada por 100. También se puede expresar mediante absorbancia (A) [33].

$$T = I_T / I_0 \cdot 100 \quad (2.3)$$

$$A = \log(1 / T) \quad (2.4)$$

Para entender la espectroscopía infrarroja, es necesario comprender que los átomos que constituyen una molécula están desplazándose permanentemente, uno respecto al otro, a una distancia promedio que depende del estado energético. Además, cada enlace dentro de una molécula está vibrando a una frecuencia determinada que le es característica [34].

2.4.3.- Modelo del oscilador armónico simple

La Ley de Hooke establece que el alargamiento unitario que experimenta un material elástico es directamente proporcional a la fuerza aplicada (2.5).

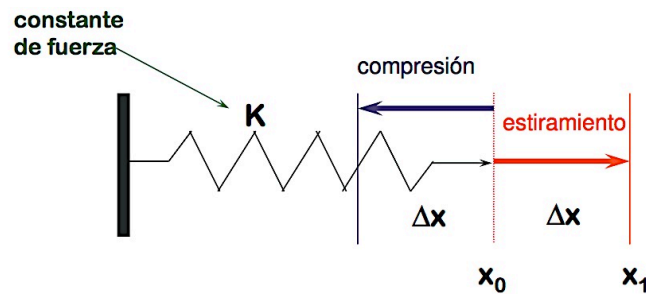


Figura 2.12.- Ley de Hooke [35].

$$\text{Fuerza de recuperación del resorte} \equiv -F = K \cdot \Delta x \quad (2.5)$$

Energía de deformación o energ. pot. elástica

$$E = \frac{1}{2} K \cdot y^2 \quad (2.6)$$

Así pues, podemos asemejar el enlace de una molécula como dos masas unidas por un muelle y tratarlo como un oscilador armónico simple (figura 2.13).

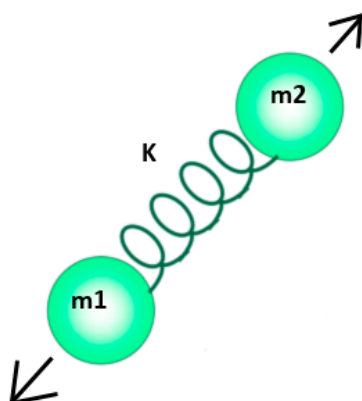


Figura 2.13.- Molécula considerada como dos masas unidas por un muelle [35].

En los osciladores armónicos, la masa más pequeña se mueve con mayor facilidad que otra de masa mayor y, por tanto, sabemos que las masas más pequeñas oscilan a mayor frecuencia que las masas más grandes. Por otro lado, un resorte sumamente rígido es difícilmente deformable y vuelve a su forma original en cuanto se deja de aplicar una fuerza deformante. Así pues, un resorte rígido oscilará a mayor frecuencia que uno débil que tarda mucho más tiempo en volver a su forma original [34].

Cuando la energía del haz coincide (resonante) con la frecuencia de la vibración, la luz es absorbida y se produce un desplazamiento.

La frecuencia de vibración a partir de la Ley de Hooke para el caso de una molécula diatómica se muestra en la expresión 2.7. Esta expresión ofrece unos resultados bastante aproximados sobre la frecuencia de vibración.

$$\bar{\nu}_m = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (2.7)$$

donde K es la constante de fuerza (dinas/cm), c es la velocidad de la luz ($3 \cdot 10^8$ m/s), m_1 y m_2 son las masas de los átomos.

La energía de las vibraciones a partir del modelo armónico simple se muestra en la expresión 2.8.

$$E = \frac{1}{2} K \cdot y^2 = h \cdot \nu \Rightarrow$$

$$E = (n + \frac{1}{2}) h \cdot \nu$$
(2.8)

donde ν es la frecuencia de vibración y n es el número cuántico ($n=0,1,2,3,\dots$)

En la figura 2.14, se muestra la curva de energía para un oscilador armónico simple.

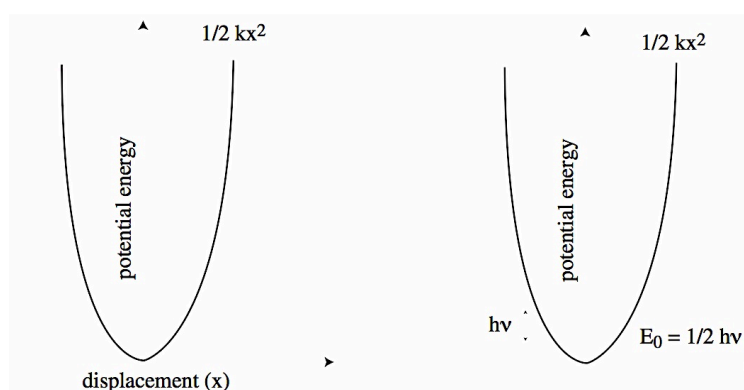


Figura 2.14.- Curva de energía para un resorte (izq.) y para un enlace aplicando la teoría de mecánica cuántica (dcha.) [33].

El modelo del oscilador armónico simple no considera los efectos de las repulsiones tipo Coulomb ni los efectos de la ruptura de enlaces. Por tanto, una molécula realmente es un oscilador anarmónico y la energía de las vibraciones puede ser mejor que la predicha mediante la teoría del oscilador armónico. En la figura 2.15, observamos como en el oscilador anarmónico según aumenta la distancia interatómica, la energía llega a un máximo y los niveles de energía cada vez están más juntos [33].

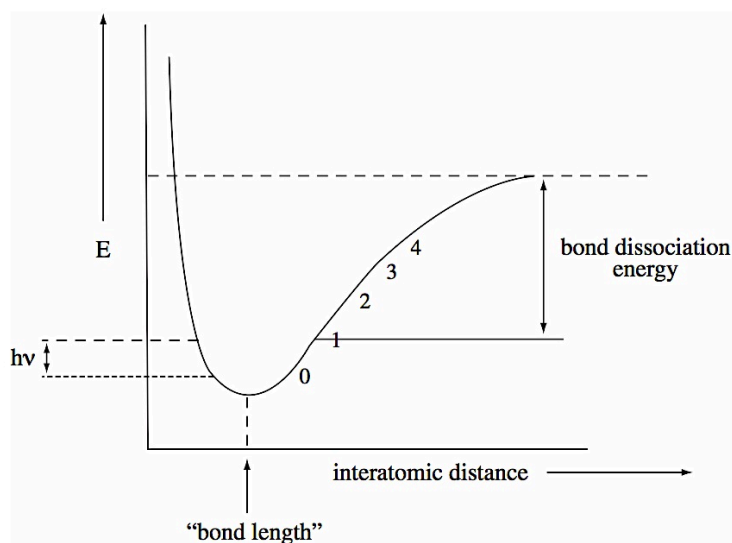


Figura 2.15.- Curva de energía para un oscilador anarmónico mostrando los niveles vibracionales de un enlace [33].

2.4.4.- Vibraciones moleculares

El número de vibraciones moleculares se puede calcular de una manera muy sencilla según tengamos moléculas lineales o moléculas no lineales.

Molécula	Grados de libertad *nº de átomos que forman la molécula
No lineal	$3n-6$
Lineal	$3n-5$

Las vibraciones moleculares se dividen en dos grupos: tensiones y flexiones. Y además, pueden ser simétricas o asimétricas. En la figura 2.16 se presenta un ejemplo de las diferentes vibraciones moleculares del grupo orgánico $-\text{CH}_2$. Las frecuencias de oscilación simétricas son de menor energía que las asimétricas [33].

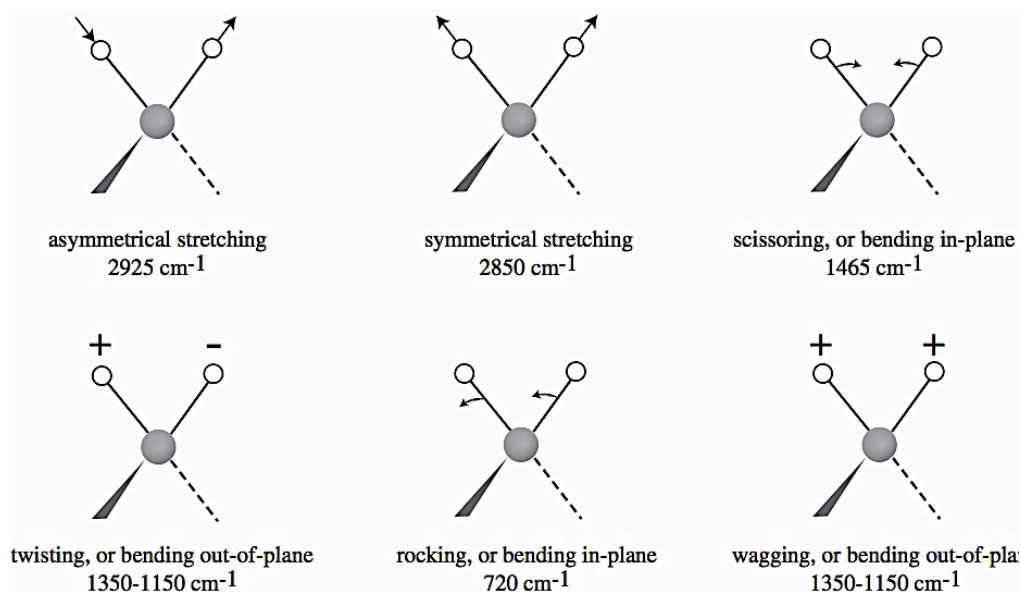


Figura 2.16.- Vibraciones moleculares para el grupo $-\text{CH}_2$ [33].

Los enlaces vibran sólo a determinadas frecuencias. Conforme desciende la frecuencia aumenta el peso atómico de los átomos que están implicados en el enlace y conforme aumenta la frecuencia aumenta la energía del enlace.

Una molécula puede absorber la energía de fotones en el rango energético de IR si se produce un cambio en el momento dipolar de la molécula durante un movimiento vibracional o rotacional, y si la frecuencia asociada con el fotón coincide con la frecuencia natural del movimiento vibracional [33, 34].

2.4.5.- Regiones del infrarrojo medio

Como se ha mencionado anteriormente, el espectro infrarrojo indica qué grupos se encuentran en una molécula. Un grupo determinado de átomos da lugar a bandas de absorción características. Las siguientes premisas sirven para establecer la utilidad de la espectroscopía infrarroja:

1. Las sustancias presentan absorciones a frecuencias características de los grupos de átomos que contiene.
2. El espectro de absorción es característico de cada sustancia.
3. El espectro es una mezcla de sustancias generalmente aditivo.

4. La intensidad de la banda de absorción es proporcional a la concentración de la sustancia (Ley de Lambert-Beer).

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2.9)$$

donde A es la absorbancia, ϵ es el coeficiente de extinción molar a la longitud de onda λ en $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y l es la longitud de paso óptico en cm [34].

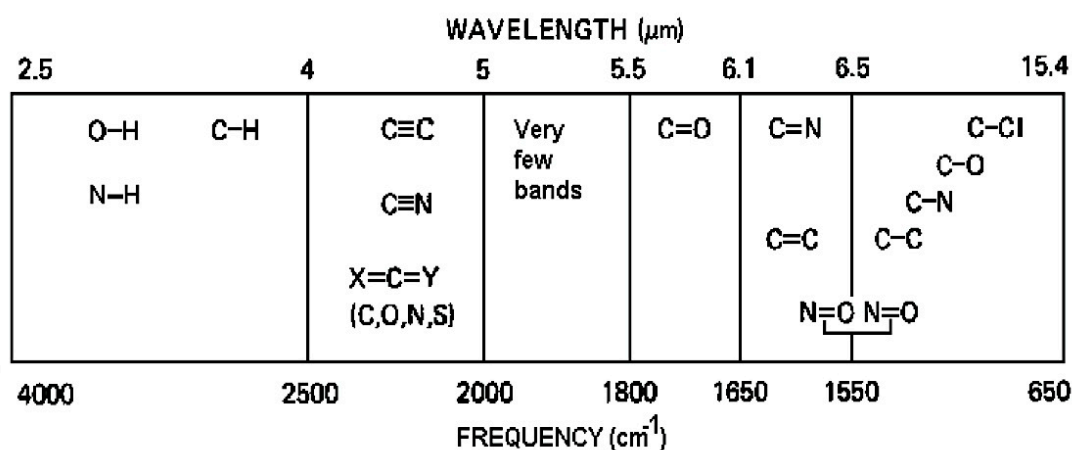


Figura 2.17.- Regiones típicas de los diferentes grupos funcionales en el IR [37].

La banda de absorción de un grupo específico puede desplazarse a causa de diferentes factores estructurales tales como atracción de electrones por un sustituyente vecino, tensión angular o de van der Waals o enlaces de hidrógeno. Esto puede hacer que confundamos dicha banda con la de otro grupo totalmente diferente. Por ello, la interpretación del espectro infrarrojo no es sencilla [34, 37].

2.4.6.- **FT-IR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier**

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se ha convertido en el método más eficaz y utilizado para el análisis de materiales. Consiste en irradiar una molécula con todas las frecuencias de luz IR a la vez y mediante la transformada de Fourier obtener el espectro resultante. Esta técnica permite obtener con elevada exactitud la longitud de onda. Además, como todos los elementos de la fuente llegan al detector a la vez, obtenemos un espectro en un breve período de tiempo [34-37].

La instrumentación (espectrofotómetro por transformada de Fourier) se basa en el interferómetro de Michelson (figura 2.18). En la figura 2.19, se muestra el esquema de un espectrofotómetro FT-IR compuesto por un espejo móvil, un espejo fijo, detectores, un láser Helio-Neón, una fuente de IR y un divisor del haz.

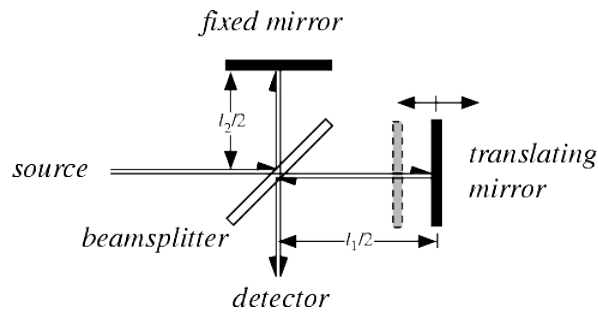


Figura 2.18.- Esquema de un interferómetro de Michelson [38].

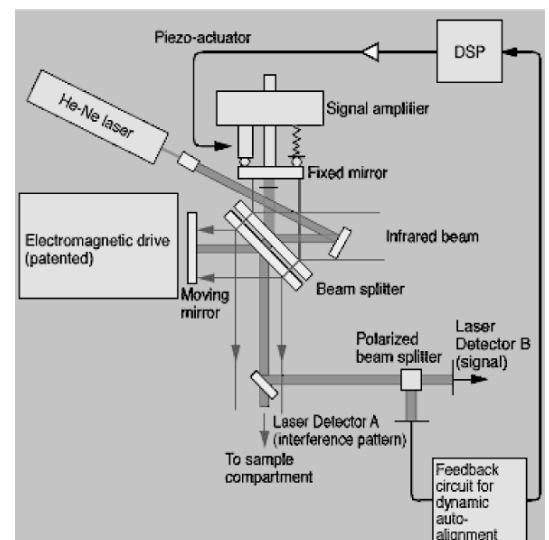
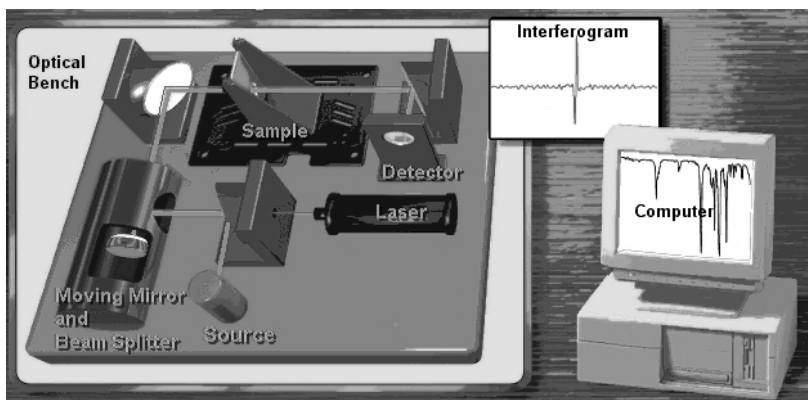


Figura 2.19.- Espectrofotómetro FT-IR [39].

2.4.7.- Preparación de una muestra sólida

La técnica de pastillaje para preparar muestras en estado sólido consiste en emplear KBr como solvente sólido muy seco y en polvo. El KBr es transparente a la radiación infrarroja. Para la elaboración de la muestra se mezcla con el sólido a estudiar en una proporción aproximadamente de 1:10 y se tritura en un mortero de ágata. Después, se comprime la muestra en una prensa a suficiente presión para producir un disco transparente. El KBr se vuelve muy plástico a altas presiones y fluye hasta formar un disco claro. Es fundamental una buena dispersión de la mezcla y que no haya humedad para no afectar al espectro IR [37].

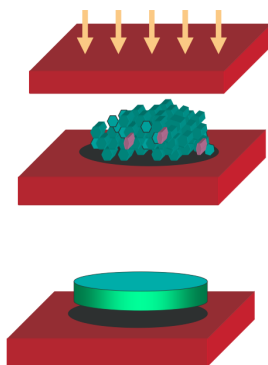


Figura 2.20.- *Técnica de pastillaje para la elaboración de muestras sólidas para el estudio por FT-IR [37].*



2.5.- FLUORESCENCIA

2.5.1.- Fundamentos de la fluorescencia

La fluorescencia es un fenómeno de luminiscencia que ocurre después de excitar electrónicamente una especie química. Sólo emiten fluorescencia las moléculas con un grupo fluorescente o fluoróforo [34].

En el estado fundamental, el de menor energía para la molécula, los electrones se encuentran ordenados en ciertos orbitales moleculares de energía. En cambio, cuando el fluoróforo absorbe un fotón de una energía determinada cambia la distribución de los electrones, pasando a un estado excitado de mayor energía. Este estado es inestable y al retornar a su estado inicial, puede disipar energía de excitación mediante dos procesos de desactivación: procesos radiativos y no radiativos [40, 41].

Los procesos radiativos implican emisión de luz: fluorescencia y fosforescencia. Mientras, en los procesos no radiativos la energía se disipa en forma de calor.

Los fenómenos de absorción y emisión de luz han sido ampliamente estudiados y se pueden ilustrar fácilmente en el diagrama de energías propuesto por Jablonski y mostrado en la figura 2.21.

En este proyecto, nos hemos centrado en el estudio de la fluorescencia, que no es más que el desprendimiento de energía en forma de luz desde el estado excitado $S_{1,0}$ al estado fundamental. Dicho fenómeno ocurre aproximadamente entre 10^{-9} y 10^{-7} s (tiempo estimado desde que ocurre la excitación). Este tiempo, es decisivo en la intensidad de la radiación emitida, ya que en la misma escala de tiempos pueden ocurrir otros procesos no radiativos como cruzamiento entre sistemas (ISC), conversión interna (IC) y relajación vibracional que implican la pérdida del estado $S_{1,0}$ y por tanto, hagan disminuir la intensidad de emisión fluorescente.

El concepto de conversión interna describe procesos intermoleculares por los que una molécula pasa a un estado electrónico de más baja energía sin emisión de radiación.

Este proceso ocurre en un tiempo de 10^{-12} s, muy cercano al tiempo de vida de fluorescencia [42].

El cruzamiento de sistemas, es un proceso en el que un espín de un electrón excitado se invierte y da lugar a un cambio de multiplicidad de la molécula. Al igual que en la conversión interna, la probabilidad de esta transición interna aumenta si los niveles vibracionales de los estados se solapan [42].

Por otra parte, la relajación vibracional se debe a que el exceso de energía vibracional se pierde por colisiones entre las moléculas de las especies excitadas y las del disolvente. Por ello, tal y como se observa en la figura 2.21, la emisión de fluorescencia siempre tiene lugar desde el nivel vibracional más bajo del estado electrónico excitado.

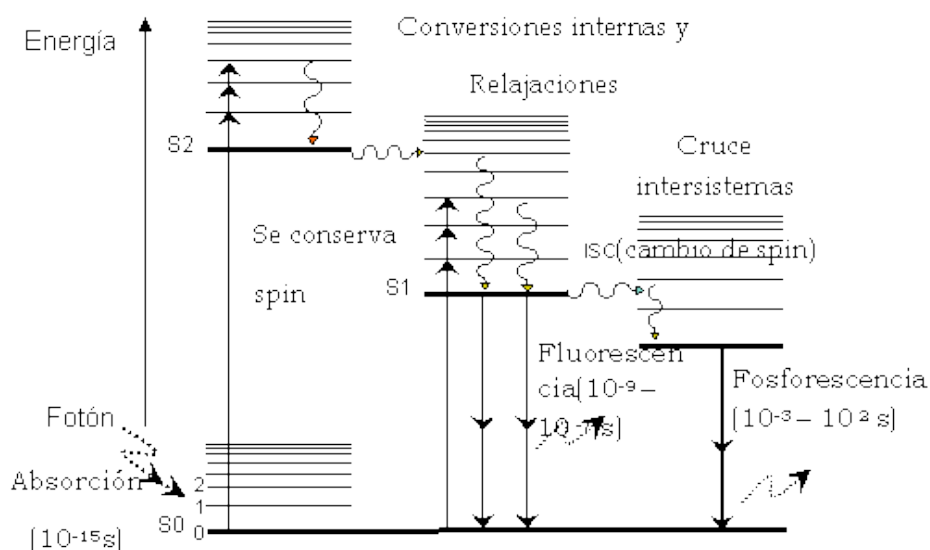


Figura 2.21.- Diagrama de Jablonski [40].

Los tiempos de vida fluorescente y el rendimiento cuántico son la característica más importante de un fluoróforo. En la figura 2.22, se muestra el diagrama de Jablonski simplificado para explicar estos dos conceptos [40].

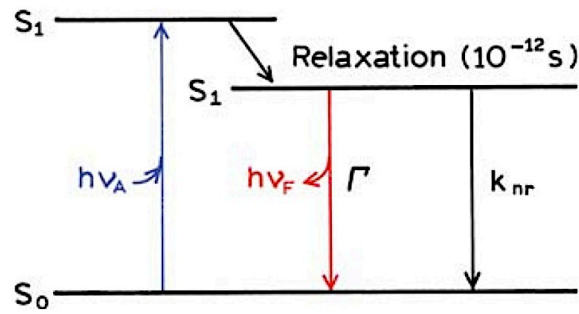


Figura 2.22.- Diagrama de Jablonski simplificado [40].

El rendimiento cuántico es el número de fotones emitidos relativo al número de fotones absorbidos. Los fotones en el estado excitado (S_1) retornan al estado fundamental (S_0) debido a la emisión de fluorescencia (Γ) y a las pérdidas no radiativas (k_{nr}). Sustancias con mayores rendimientos cuánticos, como las rodaminas, muestran emisiones más cercanas al UV, es decir, de mayor energía [34, 40].

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad (2.10)$$

El rendimiento cuántico es menor que la unidad por las pérdidas de energía de la emisión respecto de la absorción (desplazamiento de Stokes).

El tiempo de vida determina el tiempo medio en el que un fluoróforo permanece en estado excitado antes del volver al estado fundamental. Generalmente, el tiempo de vida está cercano a 10ns.

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad (2.11)$$

Es importante destacar que la fluorescencia es un proceso aleatorio y no siempre las moléculas emiten sus fotones en el mismo tiempo ($t=\tau$) [40].

2.5.2.- Espectroscopía de fluorescencia

La espectroscopía de fluorescencia analiza la fluorescencia de una muestra. Este método, se basa en el uso de un haz de luz que excita los electrones de las moléculas y estimula la emisión de luz. Para este proyecto, se ha utilizado el método de fluorescencia en estado estacionario. Consiste en iluminar la muestra con un haz de luz de forma continua y registrar a la par la intensidad de emisión.

El fenómeno de la fluorescencia se representa por espectros de emisión y excitación. Ambos se representan como la intensidad de fluorescencia en unidades arbitrarias en función de la longitud de onda (nm) o el número de onda (cm^{-1}). En la figura 2.23, se muestra como resultarán los espectros de emisión y excitación de una muestra cualquiera. Podemos observar como el espectro de emisión está desplazado respecto al de absorción, es decir, se produce una pérdida de energía de la emisión respecto a la absorción. A este fenómeno se le denomina desplazamiento de Stokes [40].

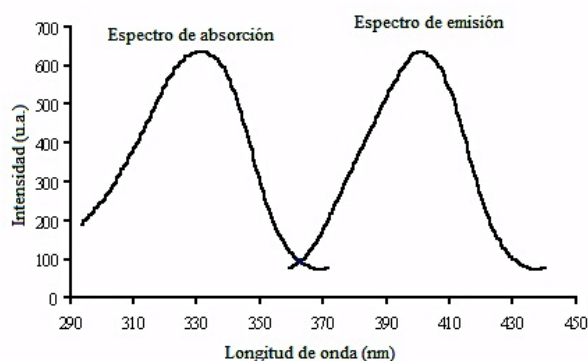


Figura 2.23.- Ejemplo de espectros de absorción y emisión [40].

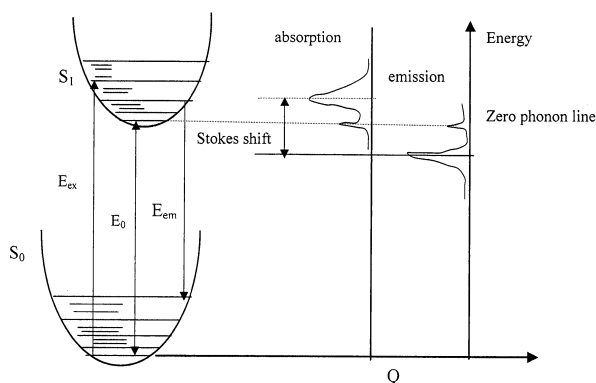


Figura 2.24.- Ejemplo de desplazamiento de Stokes [40].



Los espectros de emisión muestran la distribución de la variación de la intensidad de emisión en función de la longitud de onda para un valor constante de λ_{exc} . La longitud de onda a la que emite un fluoróforo depende de la diferencia de energías entre el estado de inicio ($S_{1,0}$) y el nivel vibracional del estado fundamental que se alcanza tras perder la excitación ($S_{0,n}$) [42].

Los espectros de excitación muestran la dependencia de la intensidad de emisión medida para una $\lambda_{\text{emisión}}$ constante en función de la longitud de onda de excitación. La longitud de onda a la que un fluoróforo es capaz de excitarse depende de la diferencia de energías entre el estado fundamental y el estado excitado que alcanza tras la excitación antes de que ocurran los procesos de conversión interna. Generalmente, no se presentan bandas de excitación únicas, sino dos o más bandas cuya procedencia se debe a la absorción desde el estado fundamental hasta el segundo estado excitado (S_2) o a la absorción desde el estado fundamental hasta el primer estado excitado (S_1) [42].

A partir del estudio e interpretación de los espectros de fluorescencia podemos conseguir información sobre cambios en el entorno del material gracias al comportamiento del grupo fluorescente [34, 40].

2.5.3.- Sondas y marcadores fluorescentes

Los fluoróforos pueden clasificarse como sondas o marcadores fluorescentes. Ambos proporcionan información sobre el entorno en que se encuentran inmersos pero, mientras la sonda fluorescente está dispersa físicamente en el medio, el marcador está unido químicamente a un grupo funcional del sistema a estudiar [43].

El objetivo del empleo de sondas y marcadores fluorescentes en un material compuesto es que los cambios físicos y químicos que se produzcan en el sistema se vean reflejados en cambios en su respuesta luminiscente. Por ello, es necesario conocer información de la molécula fluorescente y las posibles perturbaciones inducidas en el sistema a estudiar antes de interpretar los resultados obtenidos.



A continuación, se muestran algunas ventajas sobre el uso de sondas o marcadores fluorescentes [42].

- La elevada sensibilidad de las sondas o marcadores permite emplear concentraciones muy bajas de fluoróforo. Por este motivo, las propiedades del material estudiado no varían de forma significativa con la introducción de la molécula fluorescente.
- Poseen una gran sensibilidad a cambios en su entorno, por lo que los podemos utilizar para estudiar la evolución de reacciones químicas, accesibilidad de moléculas pequeñas como disolventes, etc.
- Proporcionan información local (polaridad, rigidez, viscosidad etc) y por ello, se pueden emplear para obtener información del sitio donde se encuentre ubicado el fluoróforo. Por ejemplo, interfaces en un material compuesto.
- Permite el seguimiento de reacciones de una forma no destructiva.

Una de las características de la sonda fluorescente es que al no estar anclada, tiene mayor capacidad de movimiento que el marcador. También, podemos encontrar sistemas donde la sonda no esté uniformemente distribuida y por tanto, no se obtengan los resultados esperados [42].



2.5.4.- Parámetros fotofísicos

Para la interpretación de los resultados es necesario conocer los siguientes parámetros fotofísicos:

- a) la longitud de onda de emisión del máximo de intensidad de una banda ($\lambda_{\text{máx}}$).
- b) el rendimiento cuántico de la fluorescencia (Φ), expresado generalmente como intensidad de fluorescencia (2.10).
- c) el tiempo de vida (τ_F) (2.11).
- d) la polarización de la fluorescencia (p).
- e) la anchura a media altura, que es la anchura de la banda de emisión a la mitad de la altura máxima.
- f) la intensidad integrada (I_{int}), definida como el área bajo la curva del espectro, expresada en la ecuación 2.12.
- g) relaciones de intensidades a dos valores de longitud de onda del espectro de emisión
- h) el primer momento de la banda de emisión, $\langle \nu \rangle$, que representa la energía promedio de la emisión global de la molécula fluorescente empleada, y se expresa en la ecuación 2.13.

$$\langle I \rangle_{\text{int}} = \int I(\nu) d\nu \quad (2.12)$$

$$\langle \nu \rangle = \frac{\sum I(\nu_i) \cdot \nu_i}{\sum I(\nu_i)} \quad (2.13)$$

En la ecuación 2.12, $I(\nu_i)$ es la intensidad de fluorescencia a un número de onda de emisión ν_i . Por tanto, la variación del parámetro $\langle \nu \rangle$ representa el desplazamiento promedio de las bandas de emisión [40, 42].

2.5.6.- Instrumentación: Fluorímetro

La fluorescencia es un método muy sensible (puede medir concentraciones de 10^{-8}M) que se estudia mediante un aparato llamado espectrofluorímetro. A partir de una fuente de radiación, monocromadores, fotomultiplicadores y una cámara para las muestras, somos capaces de registrar tanto los espectros de emisión como lo de excitación (véase figura 2.25).

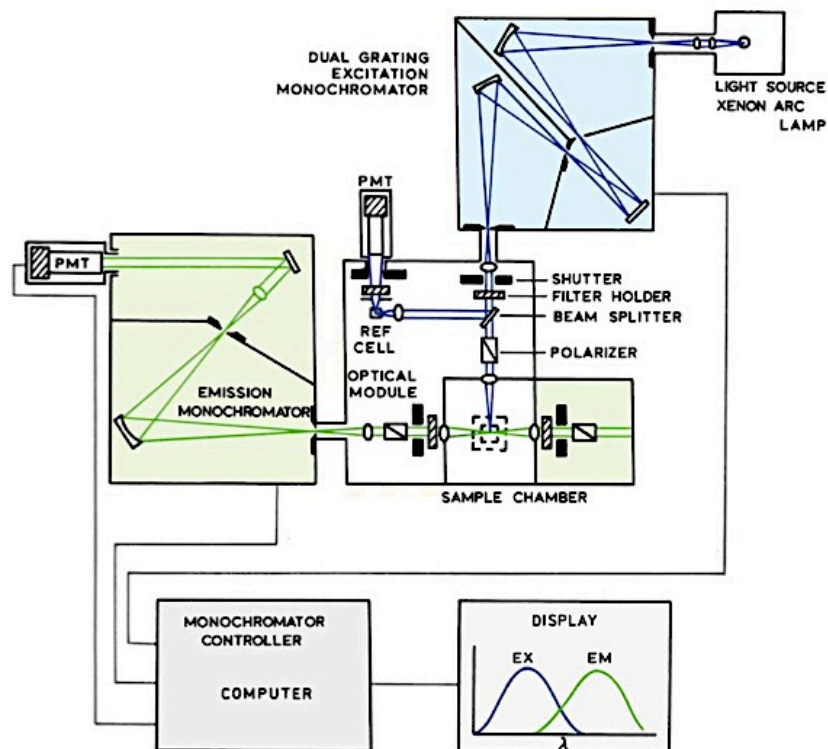


Figura 2.25.- Esquema de un fluorímetro [40].

- a) Fuente de radiación: La fuente debe generar un haz de radiación con potencia suficiente para que se detecte y se mida con facilidad. La lámpara más utilizada es la de arco de Xenón por su respuesta regular en amplio rango de longitudes de onda. Requiere una potencia elevada capaz de producir de 15 a 20V y corrientes continuas de 5 a 20A. El espectro de una lámpara de Xenón es continuo desde aproximadamente 300 a 1300nm [34].



- b) Monocromadores: El objetivo del monocromador es producir un haz de radiación de gran pureza espectral y permitir variar de forma continua y en un amplio intervalo, la longitud de onda de radiación. Los componentes básicos son una rendija de entrada que selecciona un haz de luz policromática entrante, un elemento dispersante que separa la radiación en sus longitudes de onda individuales y una rendija de salida que aísla la banda espectral deseada [34].

- c) Fotomultiplicador: Sirve para amplificar la señal fluorescente. Los tubos fotomultiplicadores son empleados como detectores. Convierten la señal luminosa de cada rango o punto en el que el monocromador divide el espectro a estudiar, en una señal eléctrica fácilmente cuantificable [34].

- d) Cámara de la muestra: La muestra se coloca en el horno que es el encargado de aumentar la temperatura en las transiciones térmicas mientras se excita la muestra a través de la fibra óptica [34].



3.- PARTE EXPERIMENTAL

3.1.- MATERIALES

i. Poliestireno

Como matriz se ha utilizado PS $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$ de la firma *Sigma-Aldrich* en forma de pellets incoloros con una masa molecular de $M_w=125000\text{-}250000\text{g/mol}$.

ii. Titanato de Bario (BaTiO_3)

Como relleno del material compuesto se ha utilizado titanato de bario (BaTiO_3) suministrado por la empresa *Nanostructured and Amorphous Materials Inc.* Se trata de nanopartículas de estructura tetragonal de 200nm de tamaño medio de partícula con un 99.9% de pureza y densidad 6.02g/cm^3 .

iii. Disolventes

Todos los disolventes utilizados fueron de calidad HPLC o superior.

- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

Para la modificación superficial de las partículas de titanato de bario se utilizó H_2O_2 con una concentración del 30% w/v (100vol.) y $M_w=34.01\text{g/mol}$ suministrado por *Panreac Química S.A.U.*

- Agua destilada

Se utilizó agua destilada para el lavado de las muestras tras la modificación superficial con H_2O_2 .

- Dimetilformamida

Se utilizó dimetilformamida cuya fórmula química es: $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, suministrada por *Sigma Aldrich*, de $M_w=73.09\text{g/mol}$, con una pureza de 99.8% y una densidad de 0.944g/cm^3 .

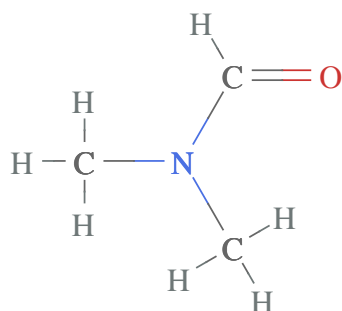


Figura 3.1.- Fórmula química de la dimetilformamida [45].

- **Tetrahidrofurano**

Se utilizó tetrahidrofurano cuya fórmula química es: C_4H_8O , suministrada por *Sigma Aldrich*, de $M_w=72.11\text{g/mol}$, con una pureza de 99.0% para la preparación de las muestras por casting.

iv. **Sondas fluorescentes**

- **Cloruro de sulfonil lisamina rodamina B.** La sonda fluorescente escogida ha sido el Cloruro de sulfonil lisamina rodamina B (*Lissamine Rhodamine B Sulfonyl Chloride*) (RhdB) cuya fórmula química es: $C_{27}H_{29}ClN_2O_6S_2$, suministrada por *Sigma Aldrich* y de $M_w=577.11\text{g/mol}$.

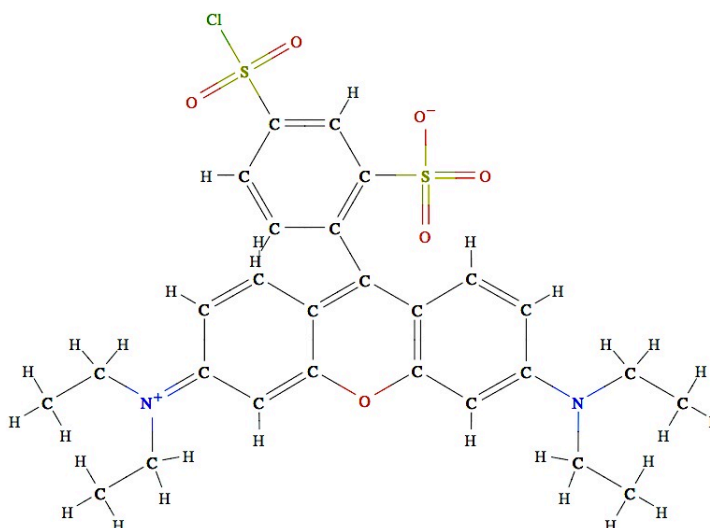


Figura 3.2.- Fórmula química del Cloruro de sulfonil lisamina rodamina B [45].

v. **3-Aminopropildimetiletoxisilano (APMES)**

El 3-Aminopropildimetiletoxisilano ($C_7H_{19}NOSi$) empleado fue provisto por la empresa *ABCR GmbH&Co*, de $M_w=161.32\text{g/mol}$, densidad 0.857g/cm^3 , y una pureza del 97%. Esta molécula se utilizó para silanizar el titanato de bario (realizar un recubrimiento siloxánico con funcionalidad amina) y funcionalizarlo con aminas para permitir su marcaje con la molécula fluorescente RhdB.

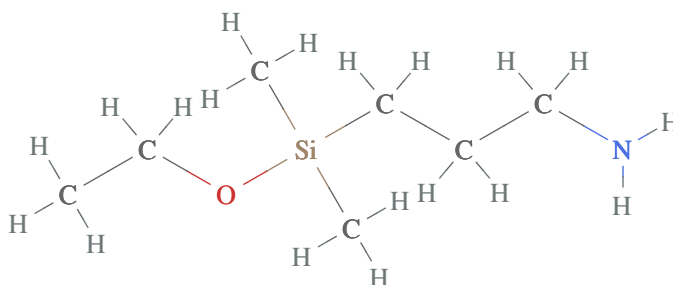


Figura 3.3.- Fórmula química de 3-Aminopropildimetiletoxisilano [45].

3.2.- PREPARACIÓN DE MUESTRAS

En este trabajo se prepararon dos tipos de muestras. Unas orientadas al estudio de la matriz (PS) y otras al estudio de la interfase ($BaTiO_3$). Teniendo en cuenta la emisión intrínseca del PS, no fue necesario el anclaje de una sonda fluorescente a la matriz, mientras que en la interfase sí se ancló una sonda (RhdB).

3.2.1.- Preparación de las muestras para el estudio de transiciones térmicas en la matriz

Para el estudio de las transiciones térmicas en la matriz se prepararon seis muestras: poliestireno triturado, poliestireno molido, PS+1% $BaTiO_3$, PS+2% $BaTiO_3$, PS+4% $BaTiO_3$ y PS+10% $BaTiO_3$.

En primer lugar, se redujo el tamaño de las partículas de PS. Para ello se utilizaron dos picadoras en paralelo de la marca Moulinex. La secuencia empleada consistió en 10



minutos de trituración en la picadora 1, seguidos de 12 minutos en la picadora 2 para una muestra de 25g de PS en forma de pellets.

El siguiente paso, fue reducir de nuevo el tamaño de las partículas de PS que habían sido previamente trituradas. Se utilizó el método de molienda criogénica. Este método consiste en introducir los materiales en dos vasijas idénticas de acero de 50ml, con una bola en su interior (cada una) también de acero. Gracias a la frecuencia de agitación de la máquina, las bolas son las encargadas de realizar la molienda. Para llevar a cabo este método con PS y nanopartículas de BaTiO₃ se midieron alternativamente 15g de PS triturado con porcentajes variables de BaTiO₃. En la tabla 3.1 se muestran los datos de las cantidades y porcentajes de PS y nanopartículas que se utilizaron para llevar a cabo la molienda criogénica.

Material	Masa de BaTiO ₃ (g)	Masa de PS (g)	Masa total (g)	% de BaTiO ₃
PS + 1% BaTiO ₃	0,1514	14,852	15,0034	1,01
PS + 2% BaTiO ₃	0,3016	14,718	15,0196	2,01
PS + 4% BaTiO ₃	0,6012	14,3984	14,9995	4,01
PS + 10% BaTiO ₃	1,5022	13,4976	14,9998	10,01

Tabla 3.1.- Cantidades y porcentajes de material utilizados en la preparación de las muestras por molienda criogénica.

El proceso de molienda criogénica consistió en ciclos de 15 minutos de inmersión de las vasijas en N₂ líquido seguidos de 5 minutos de molienda. Así hasta completar 60 minutos de molienda real.

Tras el proceso de molienda, se prepararon muestras de 10mg en cápsulas de aluminio. Para poder caracterizar nuestro material sin los efectos del procesado (con la molienda se generan tensiones que debemos eliminar) sometimos las seis muestras a un tratamiento térmico en estufa a 150°C durante 1 hora y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

También, se preparó y trató térmicamente una muestra extra de PS triturado a 170°C para comparar los efectos del tratamiento térmico y comprobar si dicha muestra fluía. No se utilizó esta temperatura para el resto de tratamientos térmicos porque en la

segunda parte del proyecto se estudiaría la interfase y los marcadores fluorescentes se pueden degradar a estas temperaturas.

3.2.2.- Preparación de las muestras para el estudio de transiciones térmicas en la interfase

El estudio de la interfase por espectroscopía de fluorescencia conlleva el anclaje de una sonda fluorescente que sea capaz de aportar información sobre los cambios que se producen en esa región tan concreta.

Para el estudio de la interfase se prepararon cuatro muestras del material compuesto con la sonda anclada a la superficie del titanato de bario: PS+1%BT, PS+2%BT, PS+4%BT y PS+10%BT

Como paso previo al anclaje de la sonda fluorescente (Rhdb) se procedió a la modificación superficial de las partículas de BaTiO₃. Para ello, nos basamos en el protocolo descrito en los artículos [11, 43]. Se prepararon dos tipos de muestras para poder compararlas después y elegir la más óptima para nuestro estudio.

Por una parte, se trató 1g de nanopartículas de BaTiO₃ con 400mL de H₂O₂ en agitación, a temperatura ambiente y en un vaso de precipitados de polipropileno durante 182h. Por otra parte, se preparó una muestra de 1g de BaTiO₃ modificado superficialmente a reflujo en un matraz de vidrio con 400mL de H₂O₂ durante 2 horas. De ambas formas se producen grupos –OH en la superficie de las nanopartículas [11].

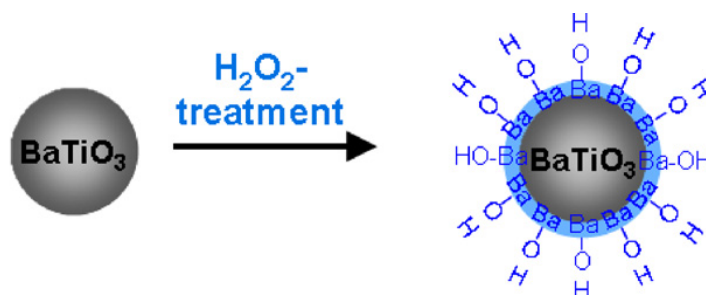


Figura 3.4.- Representación de la superficie de BaTiO₃ antes y después de ser tratado con H₂O₂ [11].



Tras el tiempo de reacción se lavó la muestra hasta un total de 5 veces con H₂O destilada combinando agitación durante 5 minutos con centrifugación a 3700rpm durante 10 minutos.

Posteriormente se analizaron las muestras mediante FT-IR para comprobar la efectividad de ambos métodos de modificación superficial (figuras 3.19 y 3.21). Además, se caracterizaron ambas muestras por espectroscopía de fluorescencia a partir de la λ_{exc} del cloruro de dansilo (DNSCl), la sonda fluorescente que en un principio se iba a utilizar [47]. Al comprobar que las partículas de titanato de bario activadas con H₂O₂ empleando material de vidrio producían una emisión desconocida que interfería con la de la sonda fluorescente (figura 3.22 y 3.23), se decidió utilizar el método de modificación superficial en plástico para la obtención de las nanopartículas a las que finalmente se les anclaría la sonda. Además, para minimizar estas interferencias, se empleó otro fluoróforo (Rhdb en vez de DNSCl) que emite en otro intervalo de longitudes de onda.

Se modificaron superficialmente más nanopartículas siguiendo el protocolo de modificación por agitación a temperatura ambiente hasta obtener una cantidad suficiente de BaTiO₃ modificado (4g) para poder proceder con el anclaje de la sonda fluorescente.

La siguiente etapa consistió en el marcaje de las partículas de titanato de bario con la sonda fluorescente Rhdb. Todo el material utilizado asociado con el proceso de silanización de las nanopartículas de BaTiO₃ (matraces, vasos de precipitados, pipetas, etc) fue de polipropileno para evitar que el silano empleado (APMES) se anclase al vidrio.

Para la silanización se utilizaron 2mL de APMES y la cantidad correspondiente de Rhdb necesario para tener una relación de 500 grupos amino por cada molécula de Rhdb. Se enrasó con DMF hasta llenar el matraz de 100mL. Agitamos la disolución durante 24h. Transcurrido este tiempo añadimos 1g de BaTiO₃ modificado superficialmente y dejamos reaccionar durante 17 horas. Después, se procedió con el lavado con DMF combinando agitación durante 5 minutos con centrifugación a 3700rpm durante 10 minutos (el lavado se repitió 5 veces). Por último, se secó la



muestra a 100°C durante 1 hora. El marcaje de las nanopartículas se repitió hasta obtener 3.5g de BaTiO₃-Rhdb.

Una vez anclada la sonda fluorescente, la siguiente etapa fue la preparación de las muestras finales para el estudio de las transiciones térmicas en la interfase del material compuesto por espectroscopía de fluorescencia. En primer lugar, se preparó una muestra por molienda de PS+10% (BaTiO₃-Rhdb). Tras observar el espectro fruto de la caracterización de la muestra (figura 3.36), llegamos a la conclusión de que al aplicar este método perdemos fluorescencia por la acción mecánica de las bolas de acero, y por tanto, no será suficiente para realizar el estudio de las transiciones térmicas. Por ello, recurrimos al método de fabricación de films por evaporación de disolvente o también denominado “casting”. Como disolvente se utilizó tetrahidrofurano. Se prepararon cuatro muestras de 1 g de PS + nanopartículas marcadas (BaTiO₃-Rhdb) en la proporciones adecuadas para conseguir la relación PS-BaTiO₃ deseada y 5ml de disolvente. Se dejaron secar las muestras a temperatura ambiente durante 6 días y para eliminar definitivamente el disolvente, se dejaron a vacío a una temperatura de 60°C durante 12h.

Finalmente, se recortó cada film de acuerdo a la forma de la cápsula que se utilizó en el fluorímetro y se procedió a realizar el tratamiento térmico a 150°C durante 1 hora para eliminar la historia térmica del material.



3.3.- TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

3.3.1.- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Como paso previo a la preparación de las muestras finales para el estudio de las transiciones térmicas en la interfase se utilizó espectroscopía FT-IR en el infrarrojo medio ($4000 - 400\text{cm}^{-1}$). De esta forma, a partir de las bandas obtenidas, se conoció la cantidad de materia orgánica y grupos OH generados tras la modificación superficial de las partículas de BaTiO_3 .

Se utilizó la técnica de pastillaje, que consiste en mezclar la muestra finamente molida con polvo de KBr que es transparente a la radiación infrarroja. Los espectros fueron tomados en un espectrómetro FT-IR Spectrum GX de la marca *Perkin-Elmer* con una resolución de 2cm^{-1} y 10 barridos.

3.3.2.- Espectroscopía de Fluorescencia de estado estacionario

Los espectros de fluorescencia fueron tomados en función de la temperatura mediante el fluorímetro de *Edinburgh Instruments Co.* Se utilizó un cable de fibra óptica para excitar y recoger in situ la fluorescencia de la muestra. Las rendijas de emisión y excitación se fijaron para el estudio de la matriz a 4.5nm , mientras que para el estudio de la interfase a 9nm (figuras 3.5 y 3.38). El objetivo era tener intensidad de señal suficiente en todo el intervalo de temperaturas en el que se ha trabajado.

Para el estudio de las transiciones térmicas en función de la temperatura en el PS, se ha utilizado $\lambda_{\text{exc}}=260\text{nm}$ ya que se obtenía un espectro más completo donde se podía localizar el monómero y el excímero. Para poder estudiar las diferentes contribuciones del monómero y el excímero, el rango de $\lambda_{\text{emisión}}$ se tomó desde 273nm hasta 450nm [1].

Por otra parte, para el estudio de la interfase, se ha utilizado $\lambda_{\text{exc}}=500\text{nm}$ teniendo en cuenta la emisión de la RhdB [48]. Se ha utilizado un rango de $\lambda_{\text{emisión}}$ desde 520nm hasta 800nm .



Por último, para hacer los estudios de las transiciones térmicas en la interfase se tomaron los espectros de emisión de fluorescencia. Desde 35°C hasta 105°C se tomó un espectro cada 5°C dejando 5 minutos para estabilizar la temperatura, desde 105°C hasta 145°C se tomó un espectro cada 2°C dejando 2 minutos para la estabilización, y para terminar, desde 145°C hasta 160°C se volvió a tomar un espectro cada 5°C dejando 5 minutos entre cada toma de datos.

3.4.- CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

3.4.1.- Caracterización para el estudio de transiciones térmicas en la matriz

Antes de abordar el estudio de las transiciones térmicas en la matriz es necesaria una caracterización fotofísica del PS con el fin de obtener las condiciones óptimas de medida para las muestras preparadas.

Para la elección de la apertura de las rendijas de emisión óptima para el posterior estudio de la matriz de PS, se utilizó la muestra de PS tratada térmicamente a 170°C. Se registraron diferentes espectros de emisión variando la apertura de las rendijas de emisión en 2.7nm, 3.6nm y 4.5nm.

A continuación, en las figuras 3.5 a 3.8 se muestran los diferentes espectros de emisión obtenidos utilizando $\lambda_{exc}=260\text{nm}$ y $\lambda_{exc}=275\text{nm}$ [1].

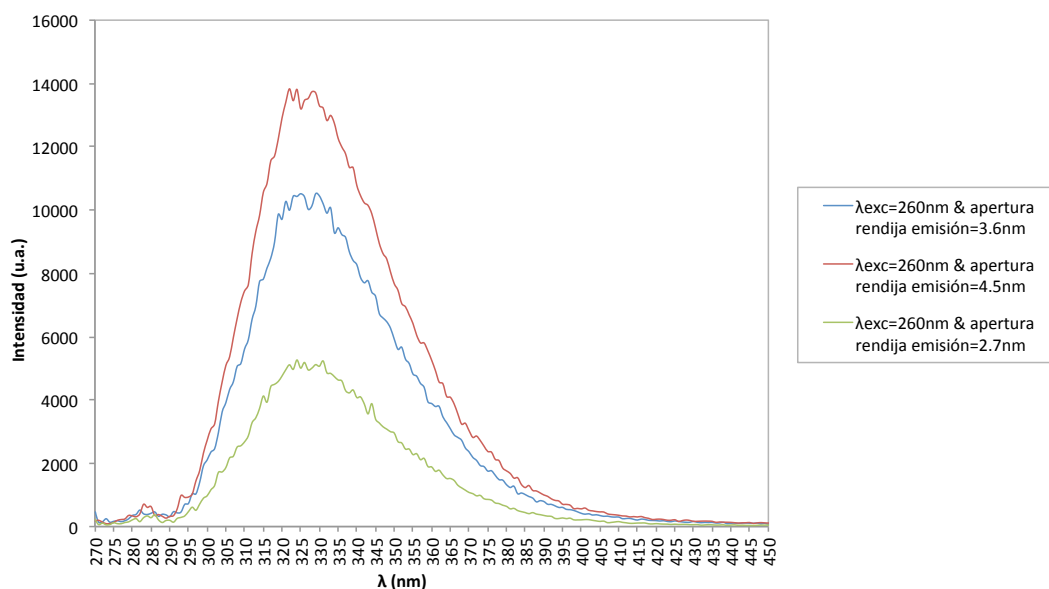


Figura 3.5.- Comparativa de espectros de emisión en función de la apertura de las rendijas de emisión (2.7, 3.6 y 4.5nm) para $\lambda_{exc} = 260\text{nm}$.

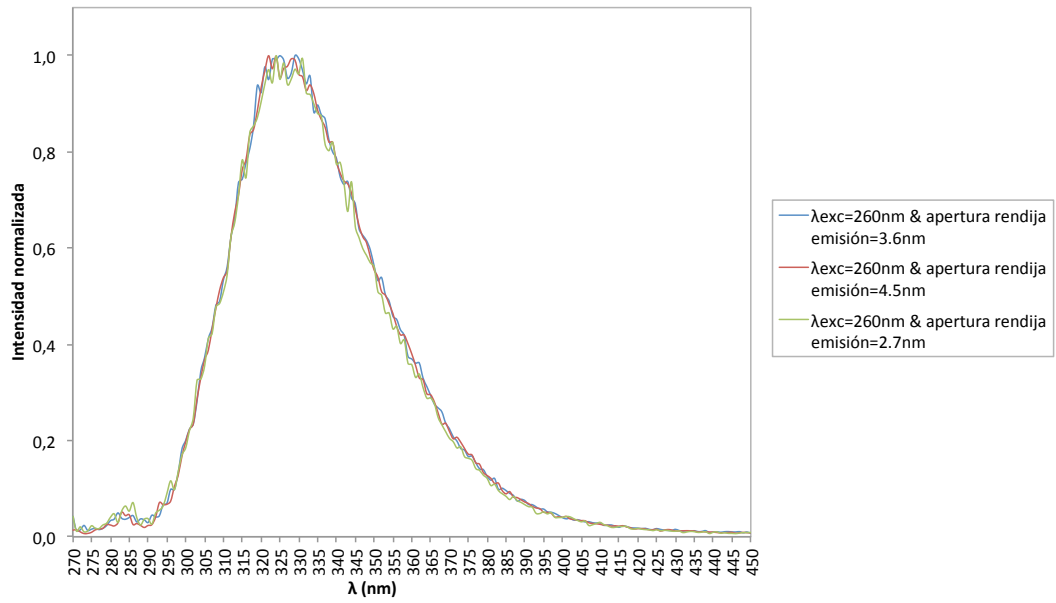


Figura 3.6.- Comparativa de espectros de emisión normalizados en función de la apertura de las rendijas de emisión (2.7, 3.6 y 4.5nm) para $\lambda_{exc} = 260nm$.

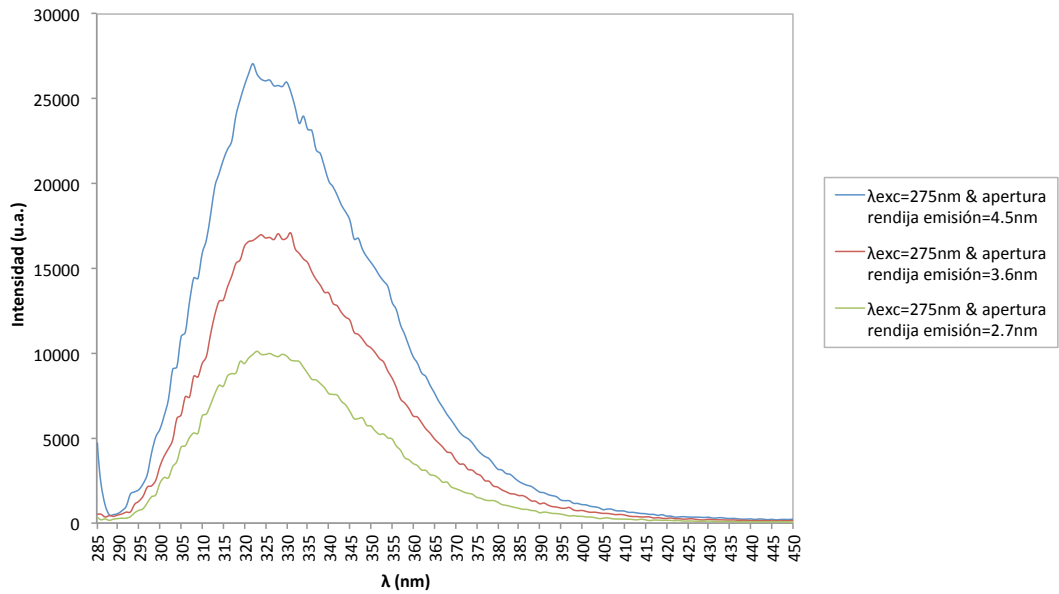


Figura 3.7.- Comparativa de espectros de emisión en función de la apertura de las rendijas de emisión (2.7, 3.6 y 4.5nm) para $\lambda_{exc} = 275nm$.

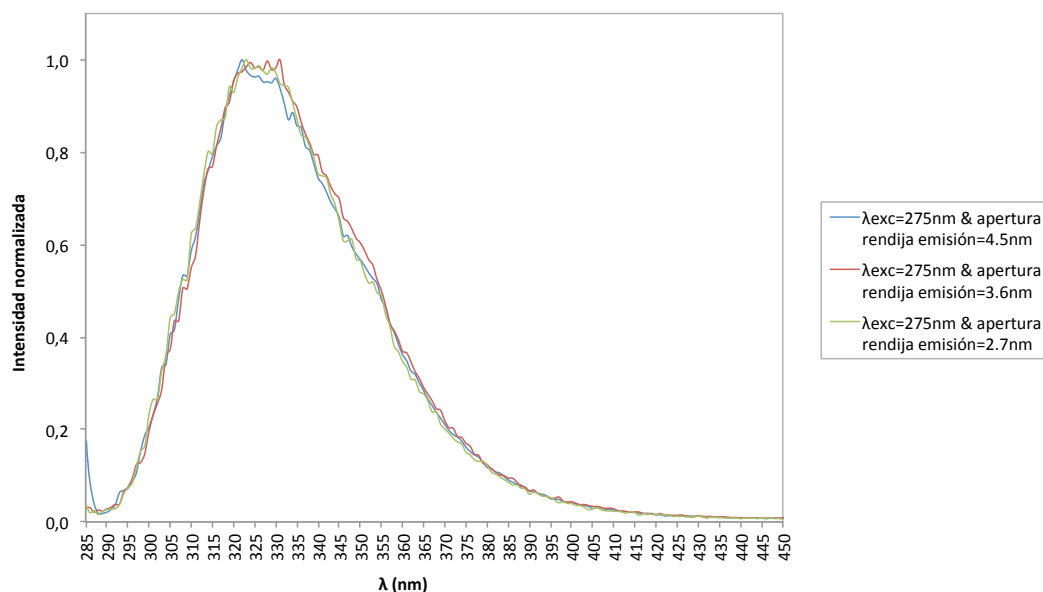


Figura 3.8.- Comparativa de espectros de emisión normalizados en función de la apertura de las rendijas de emisión (2.7, 3.6 y 4.5nm) para $\lambda_{exc}=275nm$.

Por tanto, la apertura o cierre de las rendijas no afecta a la forma del espectro, únicamente varía la intensidad de la respuesta fluorescente de la muestra. Teniendo en cuenta el tipo de estudios posteriores que se van a llevar a cabo (estudio de transiciones térmicas), se han elegido las condiciones que nos dieron mayor intensidad en la respuesta fluorescente del material. Es decir, la razón por la que se ha seleccionado la mayor apertura de rendijas (4.5nm) es que al aumentar la temperatura, la desactivación de los fluoróforos (o moléculas fluorescentes) por vías no radiativas aumenta, lo que se traduce en un descenso de la intensidad de señal fluorescente y en una disminución de la relación señal/ruido del espectro.

Para la correcta caracterización de la matriz de PS se tomaron diferentes espectros de emisión a $\lambda_{exc}=250, 260, 270, 275$ y $280nm$ [1]. Para caracterizar la matriz se ha utilizado una muestra de PS triturado tratada a $150^{\circ}C$ durante 1 hora. Los resultados se muestran en las figuras 3.9, 3.10, 3.11 y 3.12.

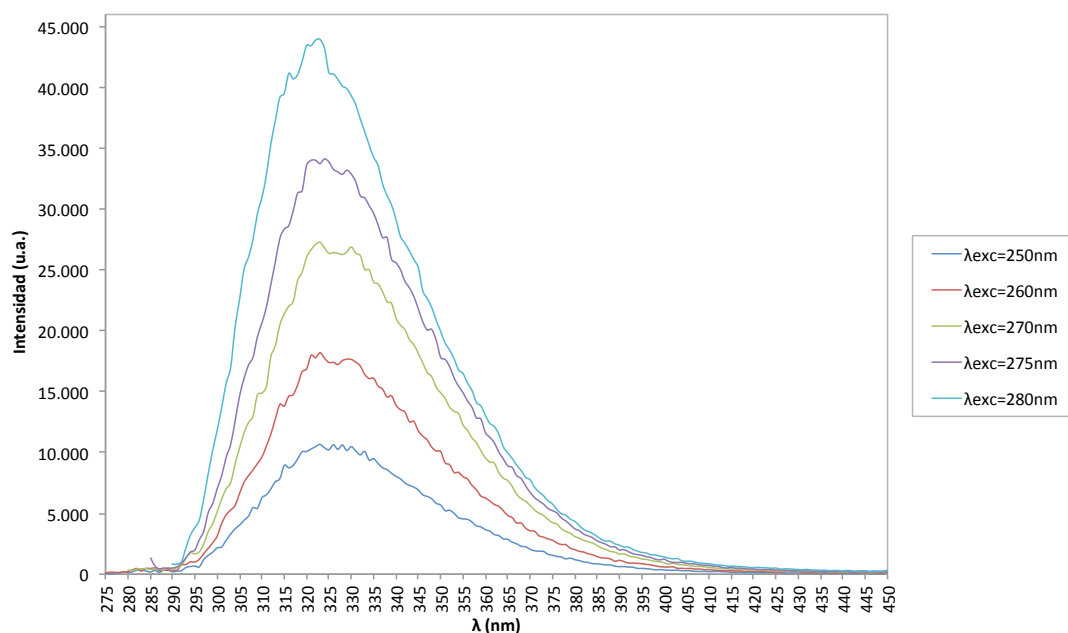


Figura 3.9.- Espectros de emisión en función de λ_{exc} (250, 260, 270, 275 y 280nm) para PS triturado tratado térmicamente a 150°C con apertura de las rendijas de emisión y excitación de 4.5 nm.

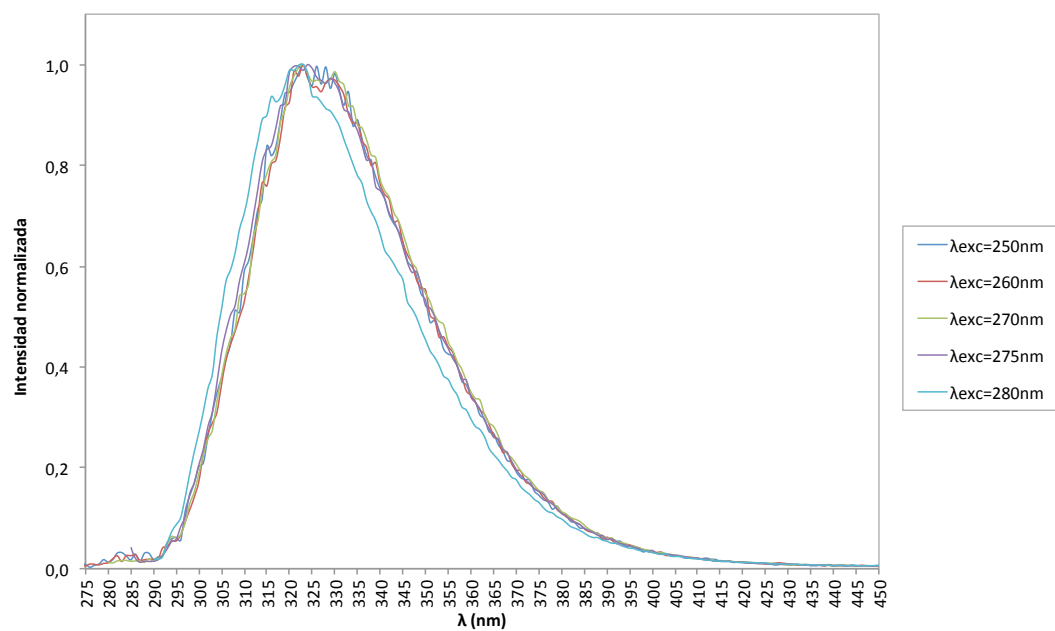


Figura 3.10.- Espectros de emisión normalizados en función de λ_{exc} (250, 260, 270, 275 y 280nm) para PS triturado tratado térmicamente a 150°C con apertura de las rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.

Para la obtención de los espectros de excitación (figuras 3.11 y 3.12) se han utilizado $\lambda_{\text{emisión}}=310, 315, 320, 325, 330\text{nm}$ a partir de los espectros de emisión obtenidos.

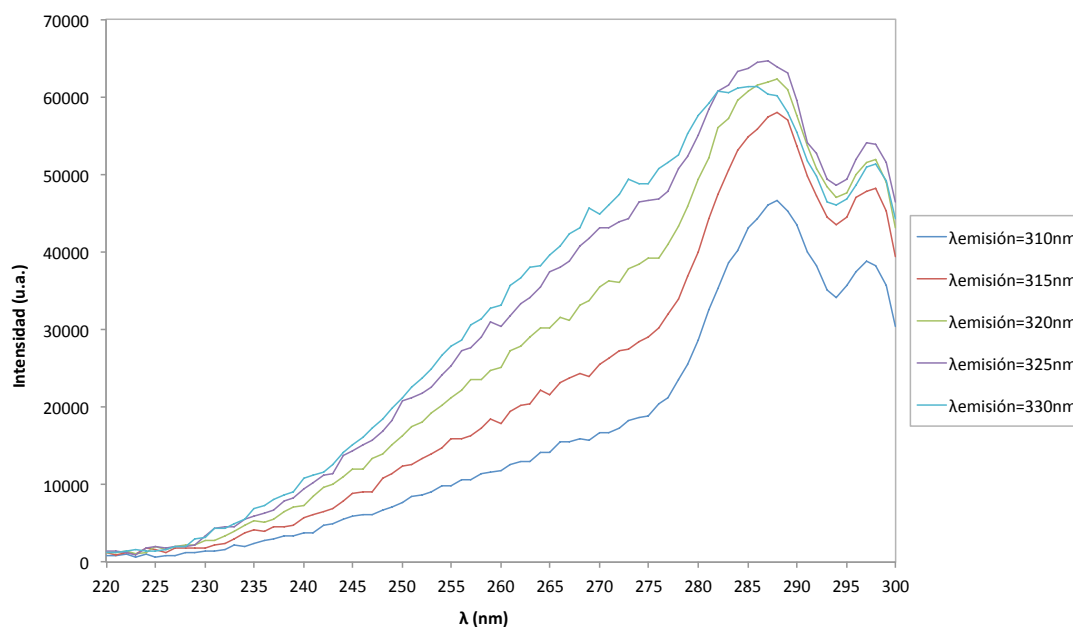


Figura 3.11.- Espectros de excitación en función de $\lambda_{\text{emisión}}$ (310, 315, 320, 325 y 330nm) para PS triturado tratado térmicamente a 150°C. Apertura de las rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.

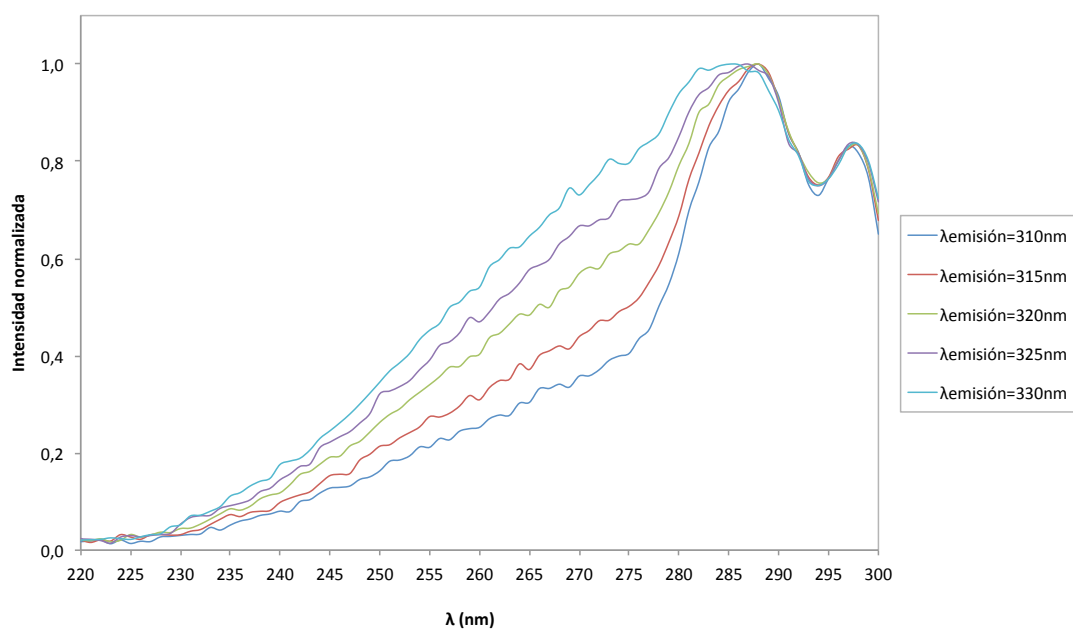


Figura 3.12.- Espectros de excitación normalizados en función de $\lambda_{\text{emisión}}$ (310, 315, 320, 325 y 330nm) para PS triturado tratado térmicamente a 150°C. Apertura de las rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.

Para completar la caracterización de las muestras y estudiar el efecto del tratamiento térmico a 150°C durante 1 hora, se tomó un espectro de cada muestra a 35°C antes y después del tratamiento térmico.

Se seleccionó una apertura de las rendijas de excitación y emisión de 4.5nm. En las figuras 3.13 y 3.14 se muestran los espectros de emisión normalizados de las muestras antes y después del tratamiento térmico.

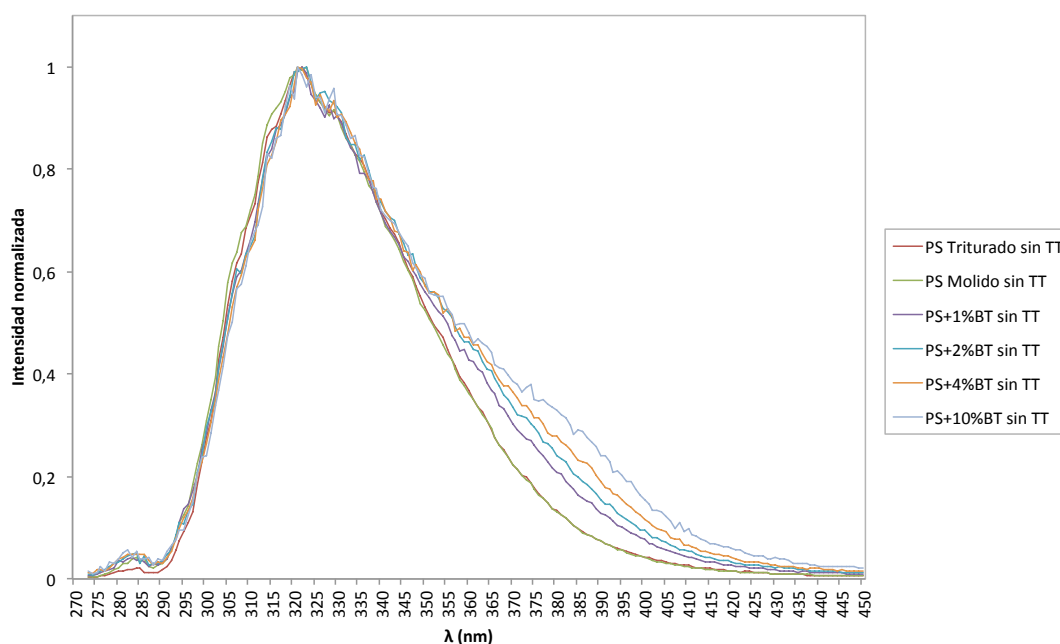


Figura 3.13.- Comparativa de los espectros de emisión normalizados de las muestras antes del tratamiento térmico. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.

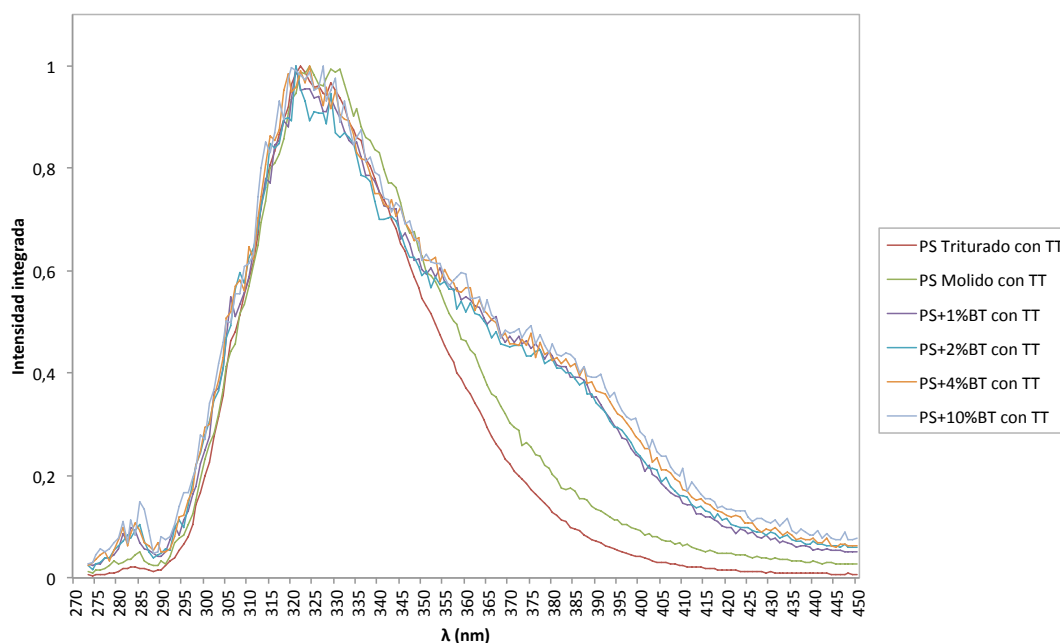


Figura 3.14.- Comparativa de los espectros de emisión normalizados de las muestras después del tratamiento térmico. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.

A partir de los espectros mostrados en las figuras 3.13 y 3.14, observamos que tanto para las muestras que no tienen tratamiento térmico como para las que lo tienen, existe un aumento de la intensidad relativa en torno a 380nm. Esta variación en el monómero, se hace más evidente en las muestras con tratamiento térmico. Podría ser debido a una mejor colocación de las cadenas de PS sobre la superficie del titanato de bario por relajación a temperaturas relativamente altas favoreciendo posteriormente el acomplamiento intermolecular entre grupos fenilo. También, podría ser debida a efectos de la molienda y adición de nanopartículas que se estudiarán con más detalle en el apartado de resultados. Podemos destacar que este tipo de variaciones en la intensidad pueden deberse a cambios en la estructura de material. Por otra parte, se han tenido en cuenta estos cambios a la hora de interpretar los resultados obtenidos en los apartados posteriores.

Para descartar posibles interferencias producidas por el equipo, el entorno o las nanopartículas utilizadas, se registraron espectros a diferentes temperaturas de una cápsula vacía para comprobar la emisión de fluorescencia de la fibra óptica (figura 3.15). También, se caracterizaron las nanopartículas de $BaTiO_3$ en el intervalo de trabajo de la matriz variando la temperatura para descartar una posible aportación de fluorescencia por parte de dichas nanopartículas (figura 3.16). Se utilizó una apertura de

las rendijas de emisión y excitación de 4.5nm y $\lambda_{exc}=260\text{nm}$ (como hasta ahora se ha utilizado para la caracterización de las muestras).

Tal y como se observan en las figuras 3.15 y 3.16, tanto la fibra óptica como las nanopartículas no son las responsables de la variación en la intensidad de emisión.

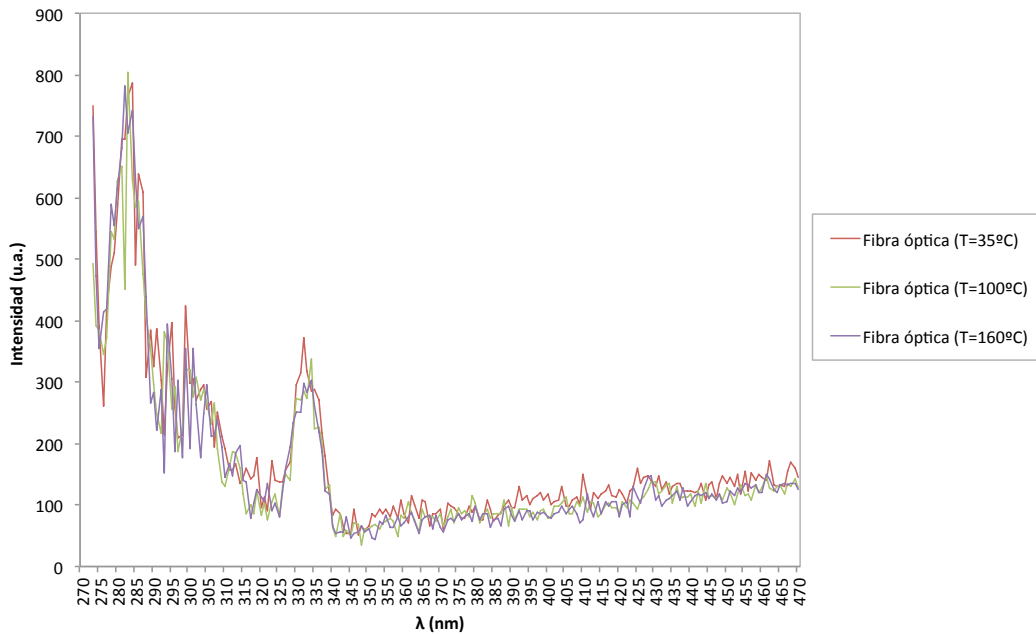


Figura 3.15.- Espectros de emisión de la fibra de óptica a $T=35^{\circ}\text{C}$, 100°C y 160°C . Para $\lambda_{exc}=260\text{nm}$ y una apertura de rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.

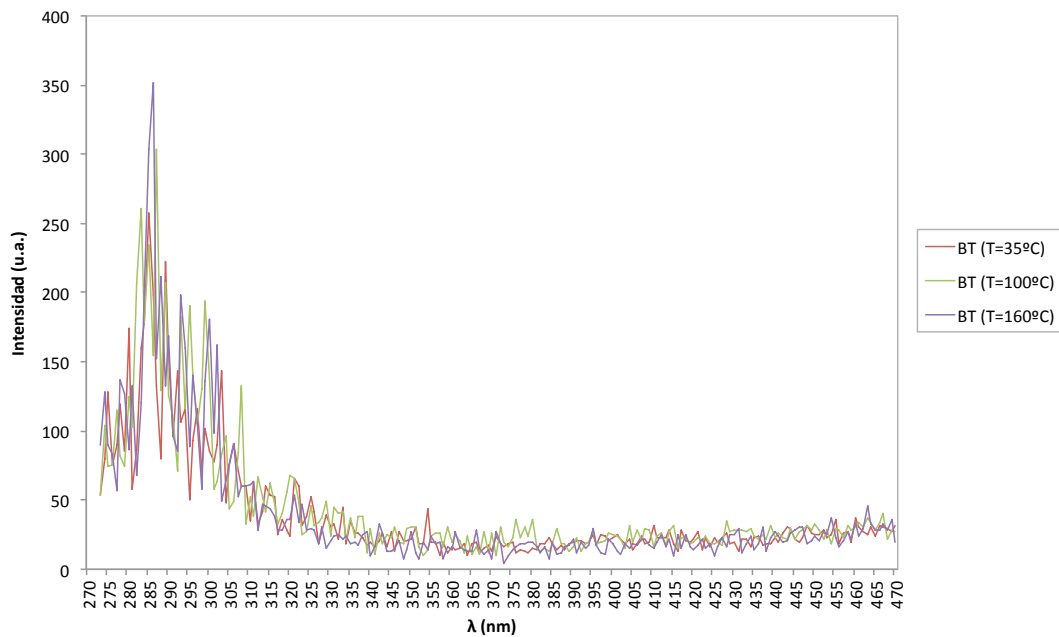


Figura 3.16.- Espectros de emisión de BaTiO_3 a $T=35^{\circ}\text{C}$, 100°C y 160°C . Para $\lambda_{exc}=260\text{nm}$ y una apertura de rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.

3.4.2.- Caracterización para el estudio de transiciones térmicas en la interfase

El paso previo a la caracterización fotofísica es el de la medición por FT-IR de las nanopartículas a lo largo de cada una de las fases que han formado el anclaje de la sonda fluorescente. Así pues, se han analizado partículas de BaTiO_3 comercial, BaTiO_3 tras la modificación superficial en vaso de precipitados de polipropileno durante 186h y por último, BaTiO_3 con RhdB anclado.

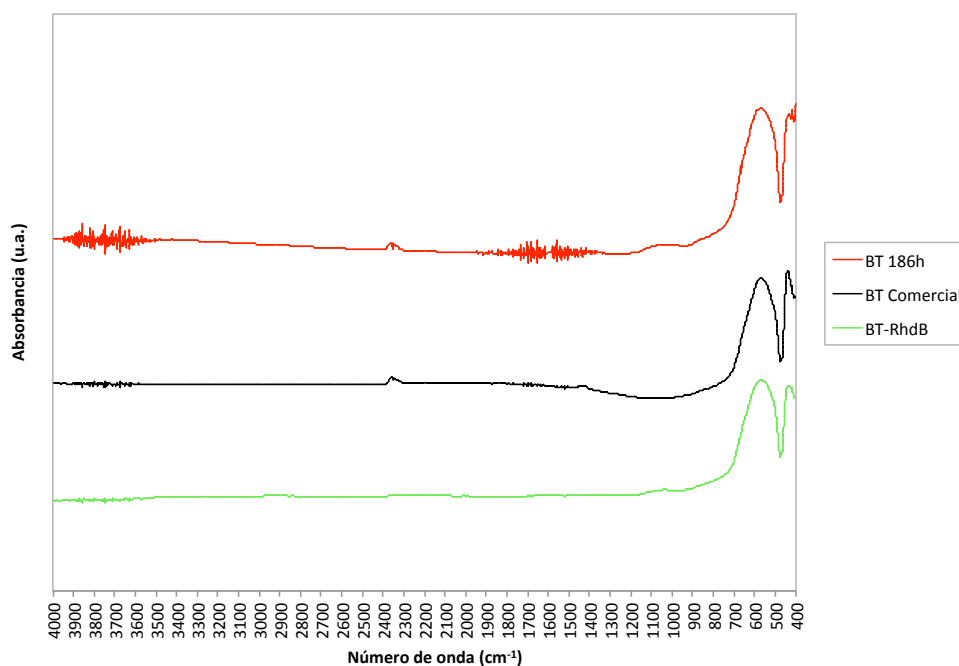


Figura 3.17.- Espectros FT-IR ($4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$) de las partículas de BaTiO_3 antes de la modificación superficial (BT comercial), tras la modificación superficial (BT 186h) y tras el anclaje de la sonda fluorescente (BT+RhdB).

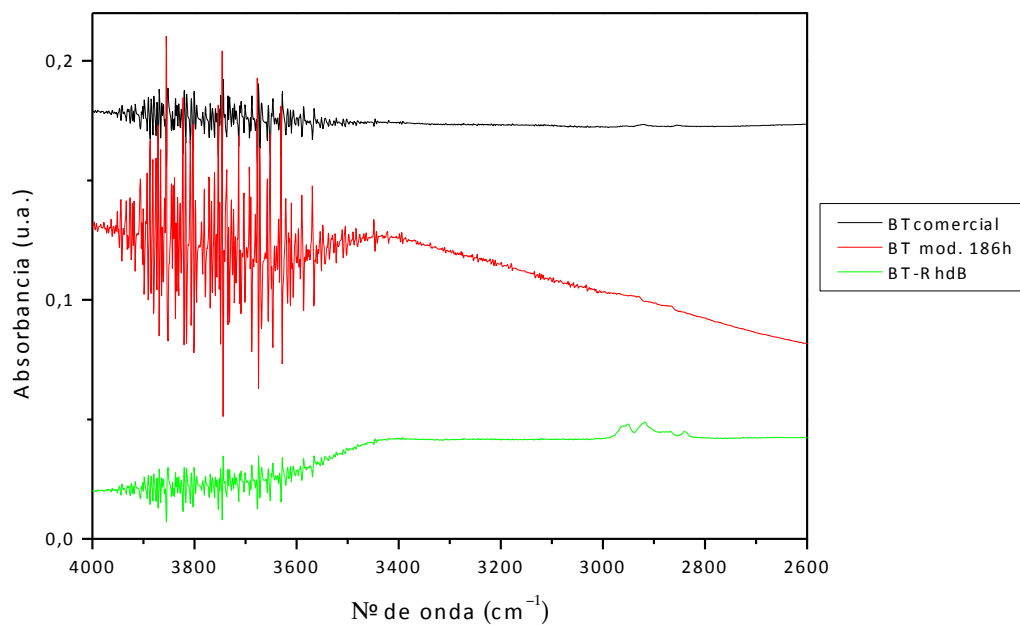


Figura 3.18.- Espectros FT-IR ($4000\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$) de las partículas de BaTiO_3 antes de la modificación superficial (BT comercial), tras la modificación superficial (BT 186h) y tras el anclaje de la sonda fluorescente (BT+Rhdb).

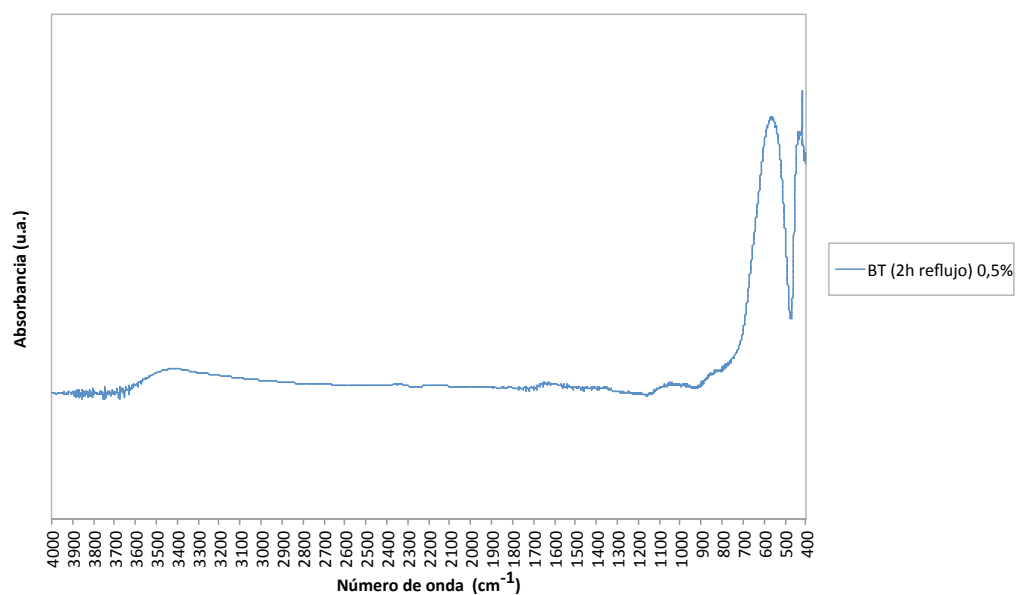


Figura 3.19.- Espectro FT-IR en el infrarrojo medio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) de las partículas de BaTiO_3 después de la modificación superficial durante 2h a reflujo en un matraz de vidrio.

La muestra de BaTiO_3 modificada superficialmente es la que más agua tiene (3750cm^{-1}), mientras que en la muestra con sonda fluorescente podemos observar una banda perteneciente a tensiones C-H fruto del silano (2960cm^{-1}) (figura 3.18).

Se realizó una caracterización mediante espectroscopía de fluorescencia para observar cómo se comportaban las muestras tras la modificación superficial en polipropileno y en vidrio. Para ello utilizamos la longitud de onda de excitación del DNSCI [47].

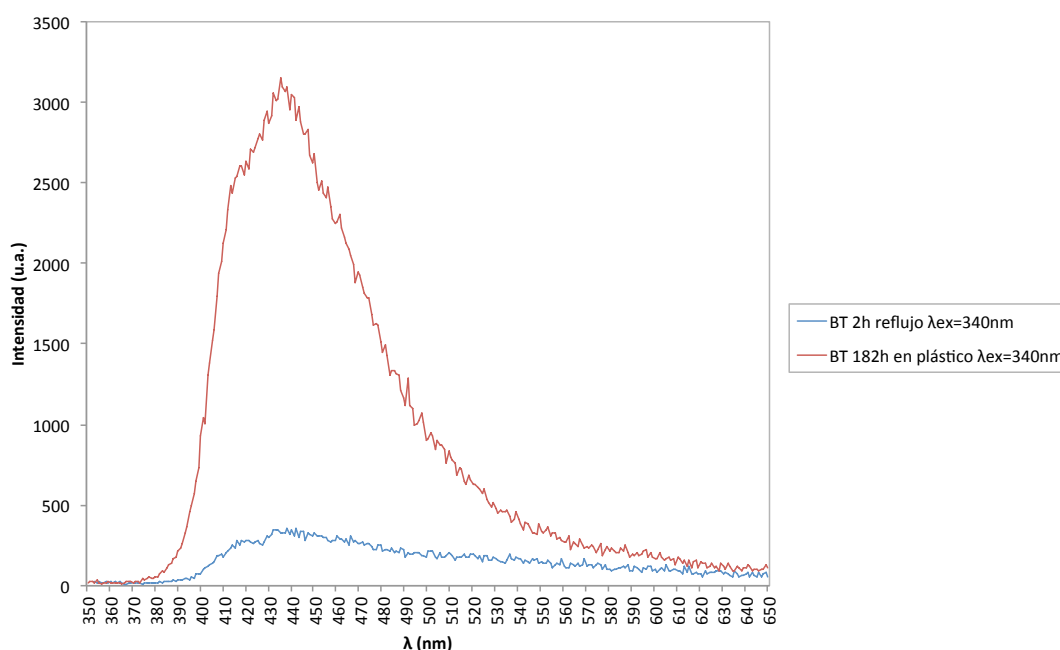


Figura 3.20.- Comparativa de los espectros de emisión a $\lambda_{\text{exc}}=340\text{nm}$ de la muestra de BaTiO_3 modificada superficialmente durante 182h en polipropileno y la modificada a reflujo durante 2h en un matraz de vidrio. Con una apertura de las rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.

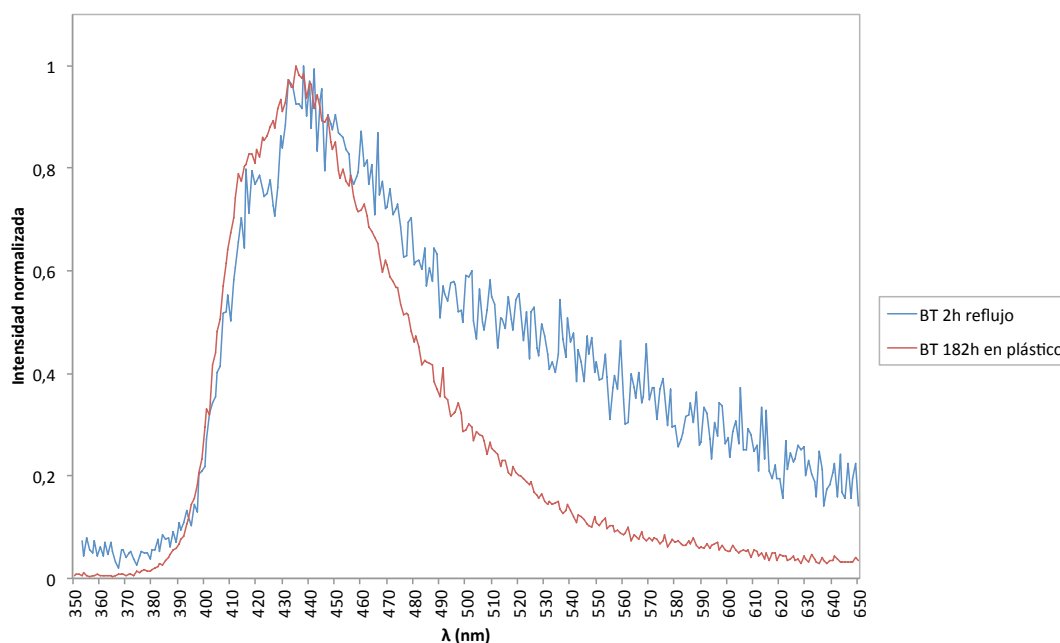


Figura 3.21.- Comparativa de los espectros de emisión normalizados a $\lambda_{exc}=340nm$ de la muestra de $BaTiO_3$ modificada durante 182h en polipropileno y la modificada superficialmente a reflujo durante 2h en un matraz de vidrio. Con una apertura de las rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.

Finalmente, se decidió realizar la modificación superficial en un vaso de polipropileno a temperatura ambiente durante 186h. Con esto se evitó que la muestra modificada incorporara una emisión desconocida que interfiriera en el estudio. Además, se decidió cambiar la sonda fluorescente DNSCI por la RhdB.

El siguiente paso fue el de la caracterización de la sonda fluorescente RhdB en disolución (0,000217M de RhdB en DMF). Según las características de la sonda fluorescente trabajaríamos en un intervalo de longitudes de onda de emisión de 400 a 750nm [48]. Se utilizó una apertura de rendijas de emisión y excitación de 0.9nm. Se registraron los espectros de emisión y excitación de las figuras 3.22 y 3.23.

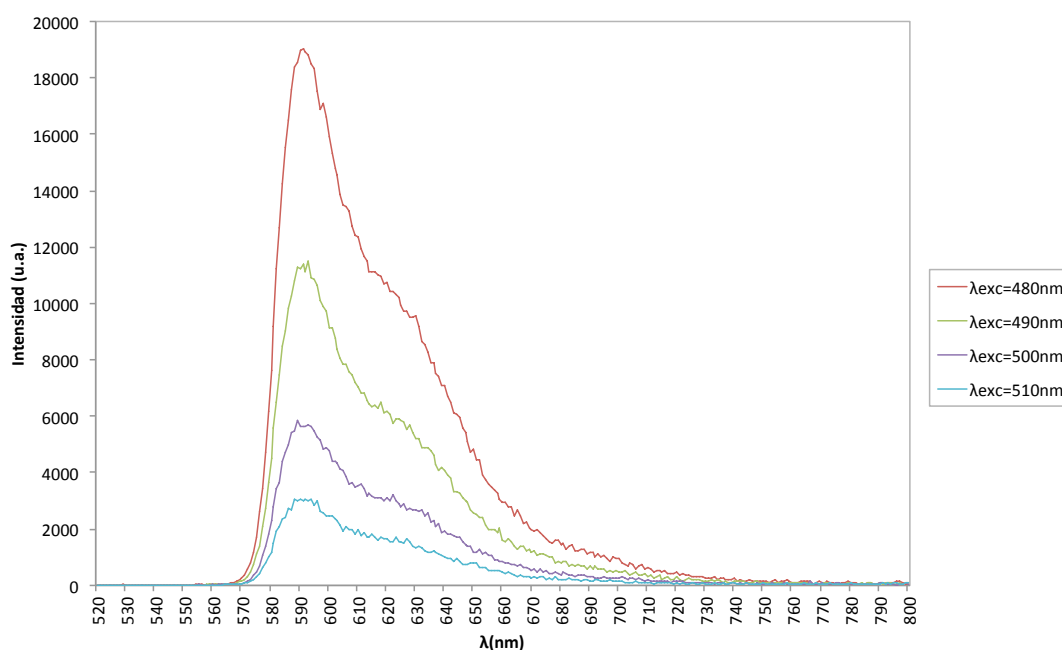


Figura 3.22.- Espectros de emisión RhdB en disolución $2.2 \cdot 10^{-4}$ M de RhdB en DMF.

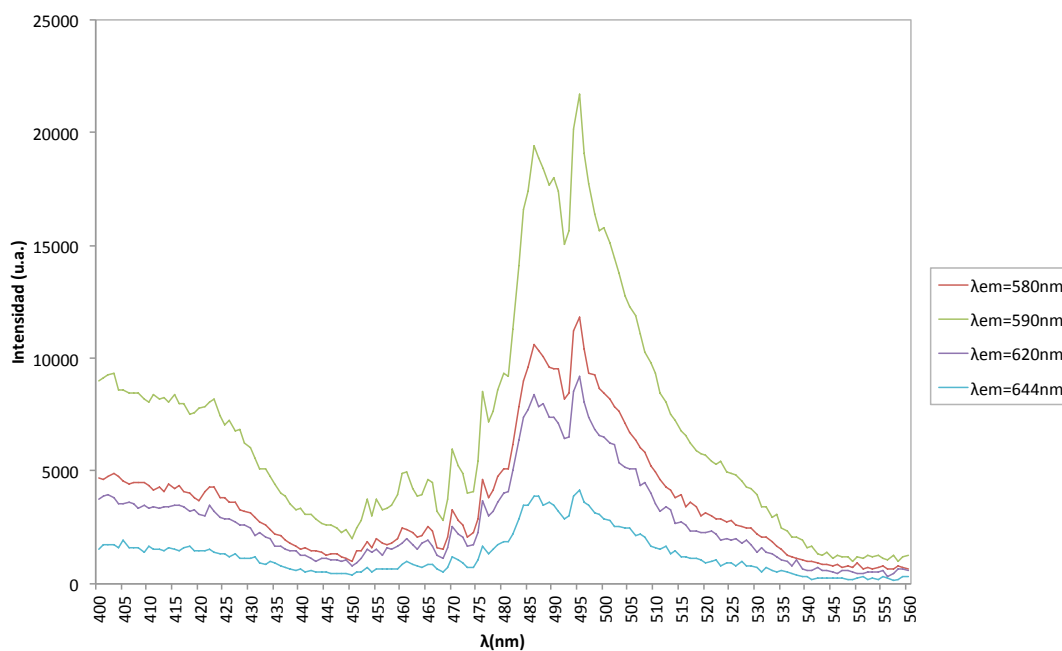


Figura 3.23.- Espectros de excitación RhdB disolución $2.2 \cdot 10^{-4}$ M de RhdB en DMF.

Para la caracterización fotofísica de las partículas de BaTiO₃ tratadas con H₂O₂ mediante agitación a temperatura ambiente durante 182h en vaso de precipitados de polipropileno y marcadas con RhdB se utilizaron $\lambda_{\text{excitación}} = 500, 510$ y 520nm para valorar cuál de ellas es la óptima a la hora de realizar las transiciones térmicas. Se mantuvo el intervalo de $\lambda_{\text{emisión}}$ (510-800nm) utilizado anteriormente pero ahora se

abrieron tanto las rendijas de emisión como las de excitación hasta 4.5nm (figuras 3.24 y 3.25).

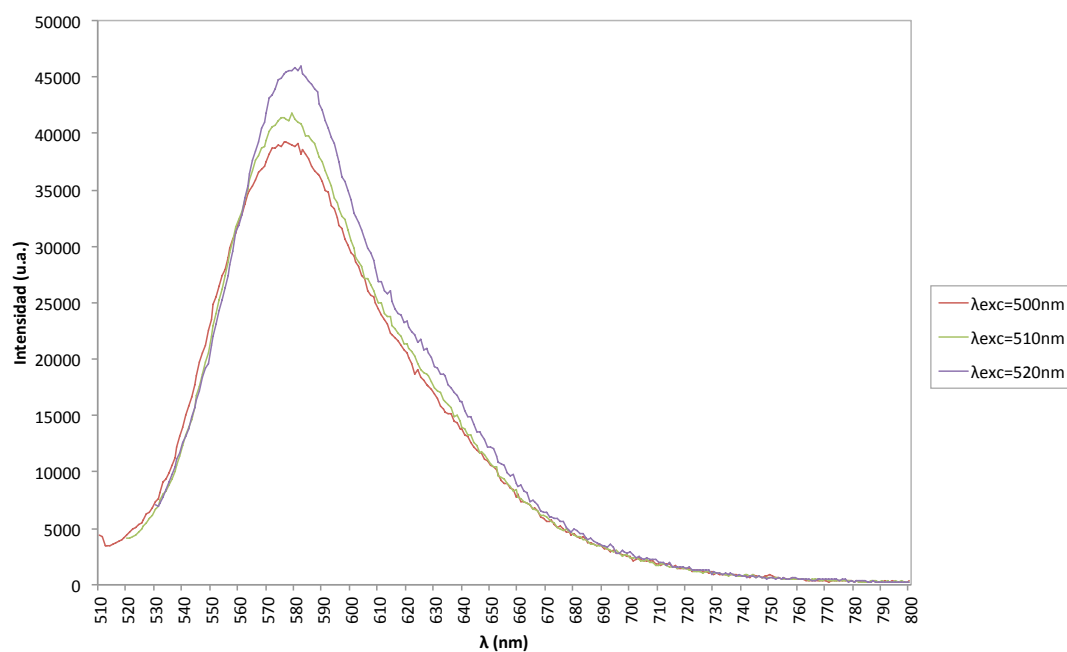


Figura 3.24.- Espectros de emisión de la muestra BT+Rhdb. Apertura de las rendijas de emisión y excitación 4.5nm.

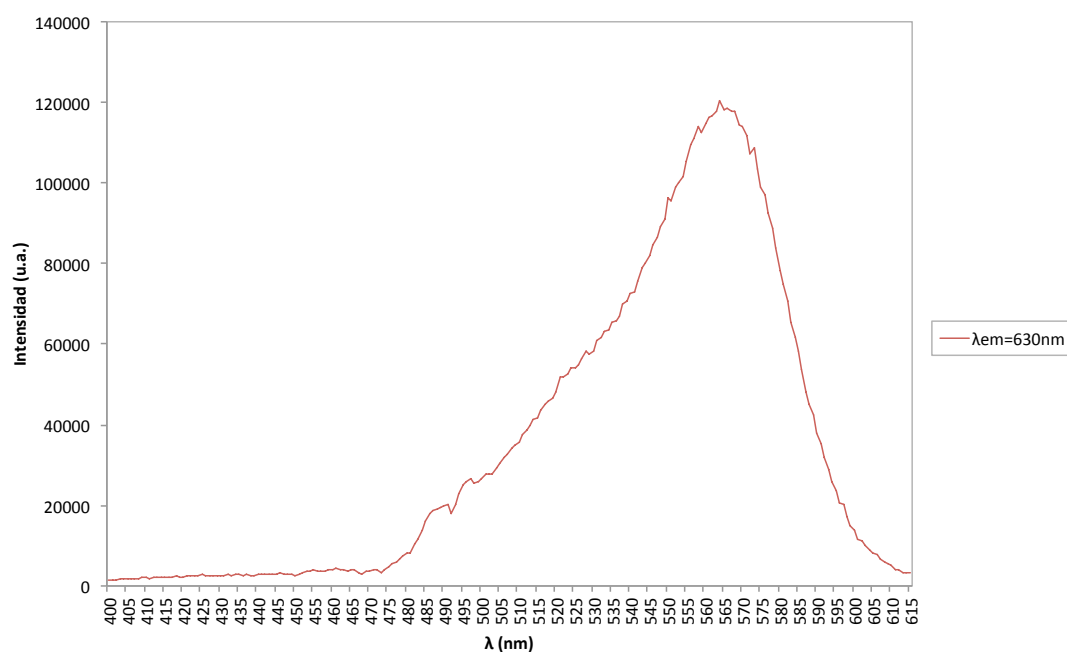


Figura 3.25.- Espectro de excitación de la muestra BT+Rhdb. Apertura de las rendijas de emisión y excitación 4.5nm.

Se comprobó la emisión de las partículas de titanato de bario sin marcar excitando a la longitud de onda de excitación del RhdB. En la figura 3.26, se muestran los espectros resultantes. Se observa como la intensidad de emisión es prácticamente despreciable respecto a la obtenida en la muestra de BT+RhdB.

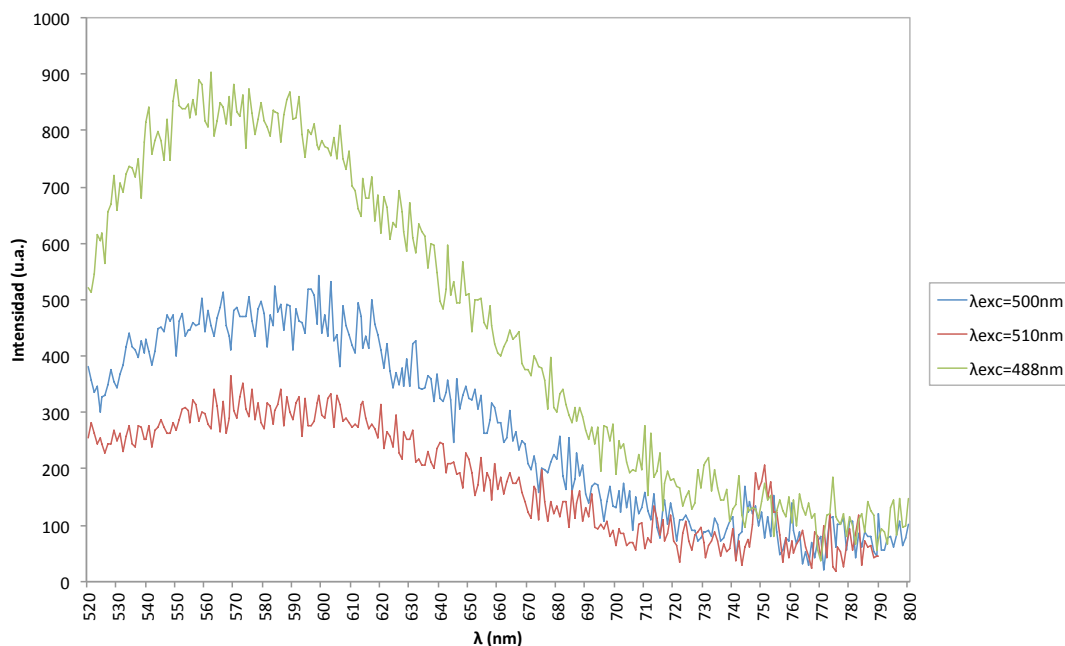


Figura 3.26.- Espectros de emisión de las partículas de BaTiO_3 sin marcar. Para λ_{exc} de la sonda fluorescente RhdB. Apertura de las rendijas de emisión y excitación 4.5nm.

Para verificar el éxito del anclaje de la sonda fluorescente se tomaron tres muestras (alícuotas) a lo largo del proceso de anclaje. Así se comprobó que la sonda se había anclado químicamente, eliminando la opción de que la sonda se encontrara fisisorbida en la superficie de las partículas.

La primera alícuota (alícuota 1) se tomó tras la reacción de APMES y RhdB en DMF. Como paso previo a la adición de titanato de bario. A continuación, en las figuras 3.27 y 3.28 se muestran los espectros de emisión y excitación de la alícuota. Para recoger los espectros se abrieron las rendijas de emisión y excitación 0.9nm.

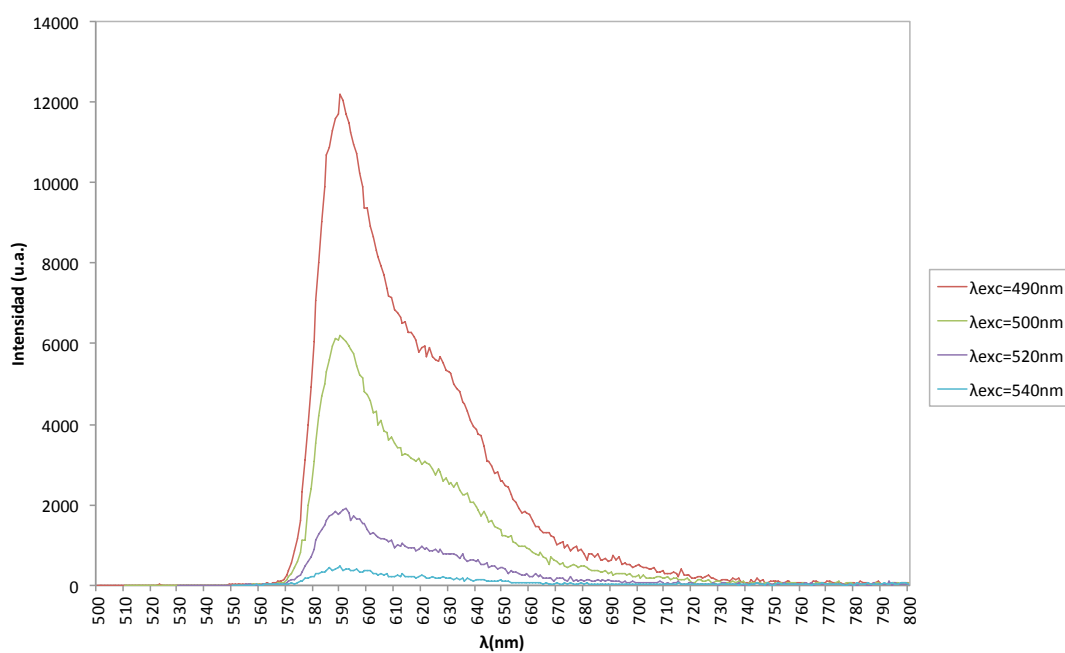


Figura 3.27.- Espectros de emisión de la alícuota tomada tras la reacción APMES-RhdB en DMF. Apertura de las rendijas de emisión y excitación de 0.9nm.

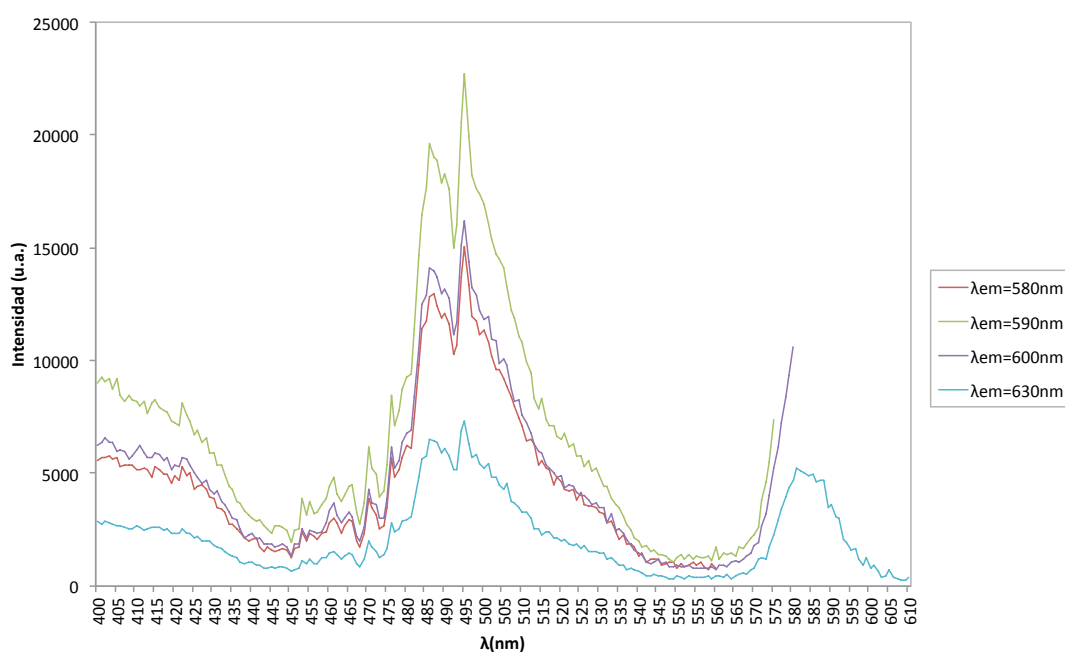


Figura 3.28.- Espectros de excitación de la alícuota tomada tras la reacción APMES-RhdB en DMF. Apertura de las rendijas de emisión y excitación de 0.9nm.



La siguiente alícuota (alícuota 2) se tomó tras la centrifugación para separar las nanopartículas de BT marcadas del resto de la disolución, al finalizar la reacción $\text{APMES} + \text{Rhdb} + \text{BaTiO}_3$. Los espectros se tomaron para una apertura de las rendijas de emisión y excitación de 0.9nm (figura 3.29 y 3.30).

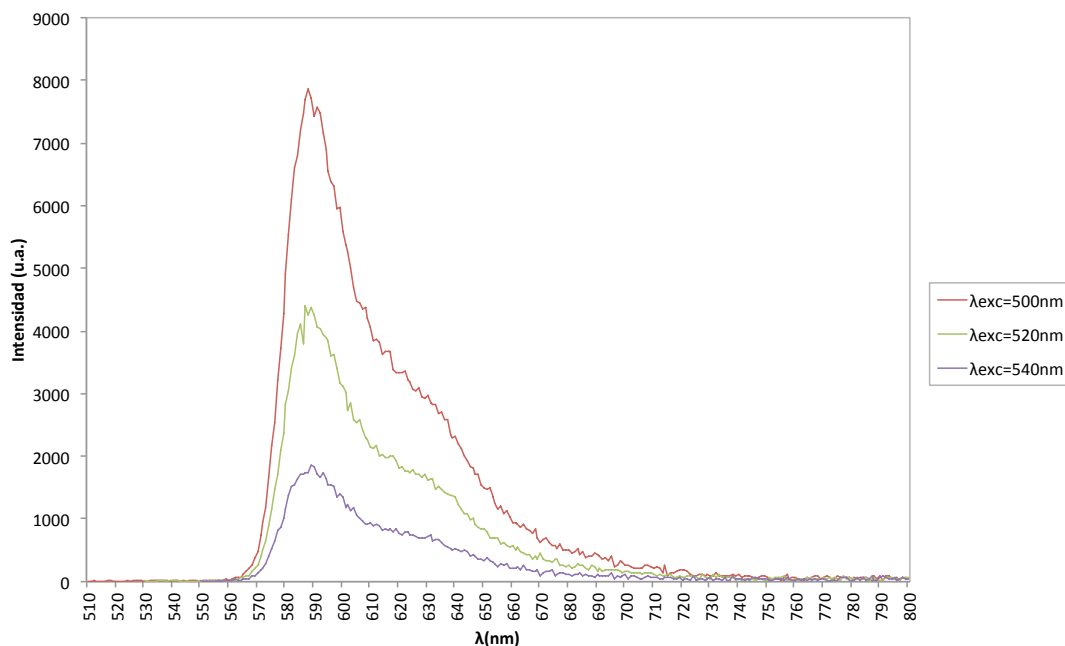


Figura 3.29.- Espectros de emisión de la alícuota tomada tras la reacción $\text{APMES} + \text{Rhdb} + \text{BaTiO}_3$. Apertura de las rendijas de emisión y excitación de 0.9nm.

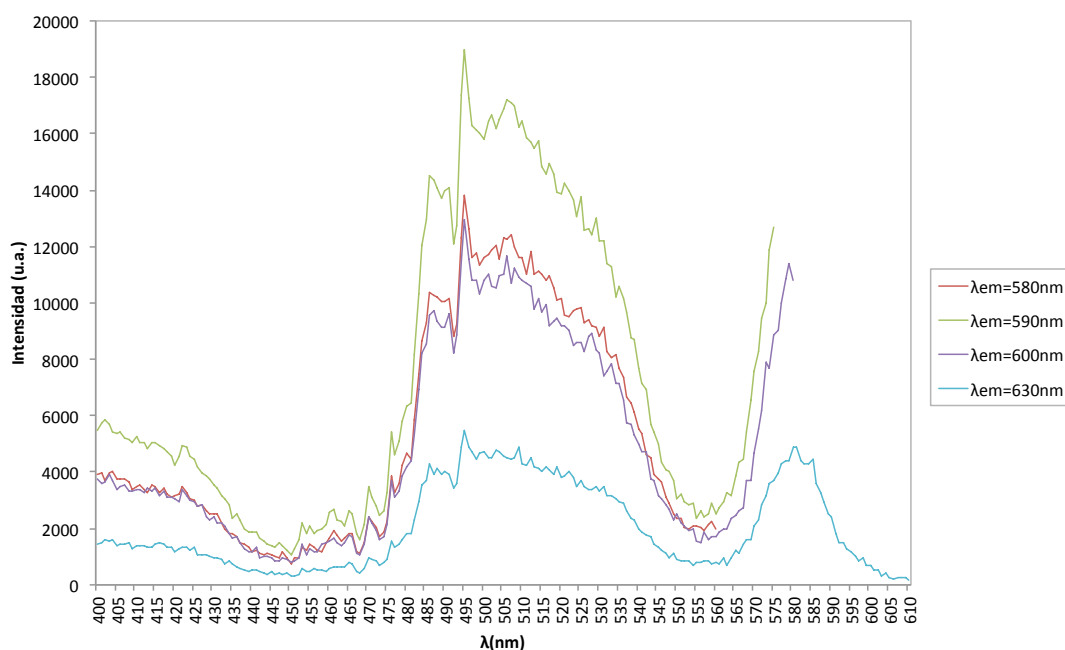


Figura 3.30.- Espectros de excitación de la alícuota tomada tras la reacción $\text{APMES} + \text{Rhdb} + \text{BaTiO}_3$. Apertura de las rendijas de emisión y excitación de 0.9nm.

La última alícuota (alícuota 3) se tomó tras el proceso de lavado de la muestra tras el anclaje de la sonda fluorescente. A partir de esta alícuota se quiso comprobar la eficacia del lavado así como la del anclaje. Para recoger los espectros se abrieron las rendijas de emisión y excitación 4.5nm. A continuación, podemos observar (figura 3.31 y 3.32) como la intensidad de la muestra es significativamente inferior a la del resto de alícuotas.

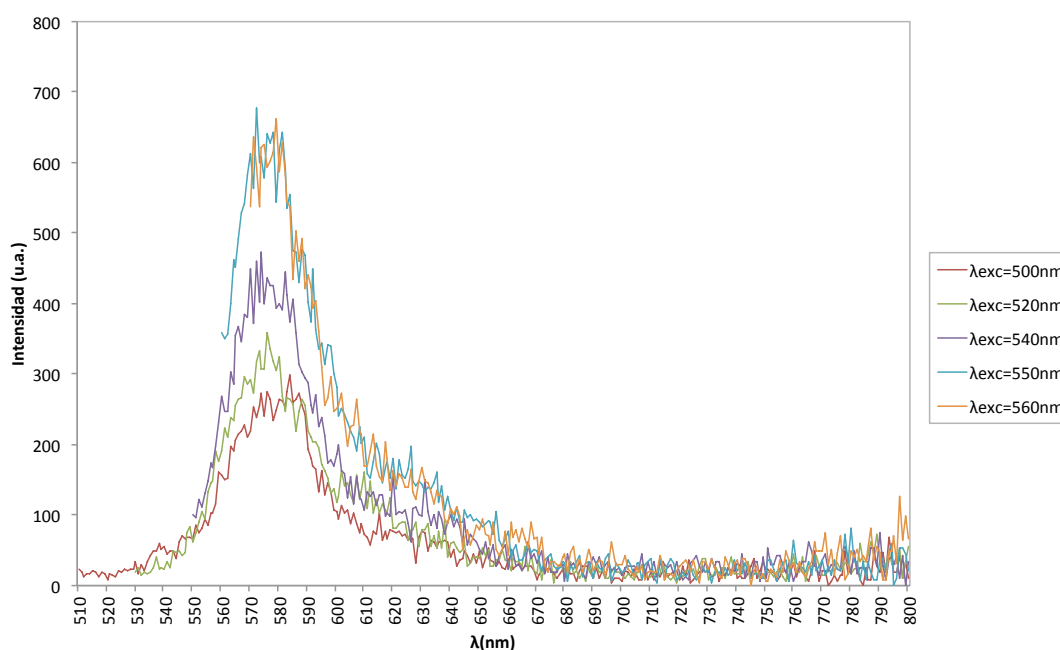


Figura 3.31.- Espectros de emisión de la alícuota tomada tras el proceso de lavado con DMF. Apertura de las rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.

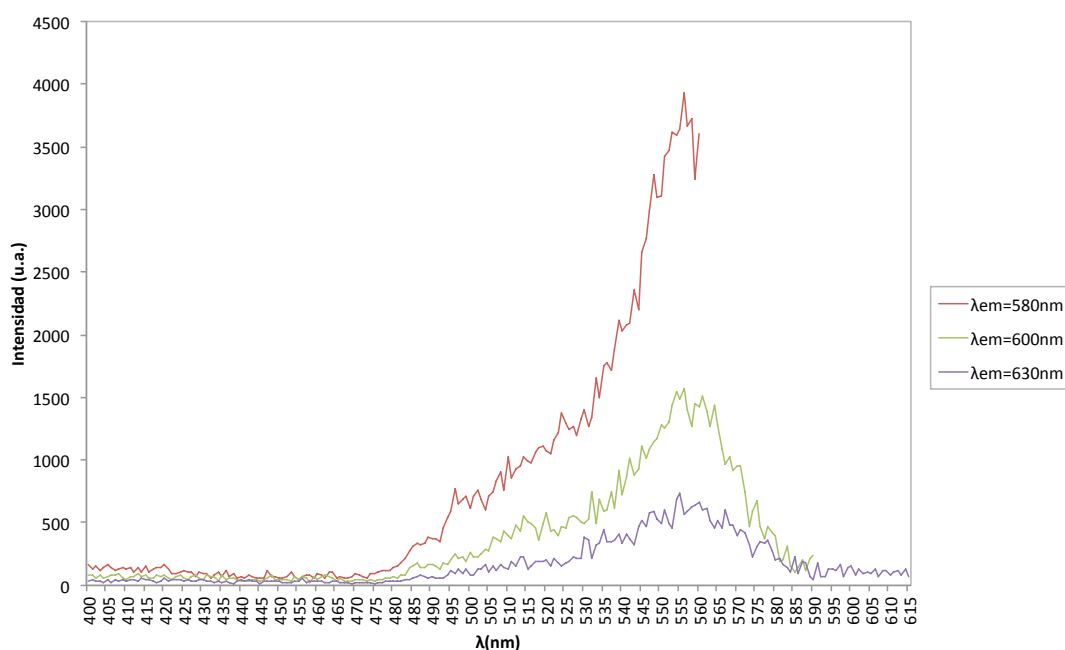


Figura 3.32.- Espectros de excitación de la alícuota tomada tras el proceso de lavado con DMF. Apertura de las rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.

A continuación, se comparan los espectros de emisión de las tres alícuotas para comprobar la intensidad de la fluorescencia (figura 3.33).

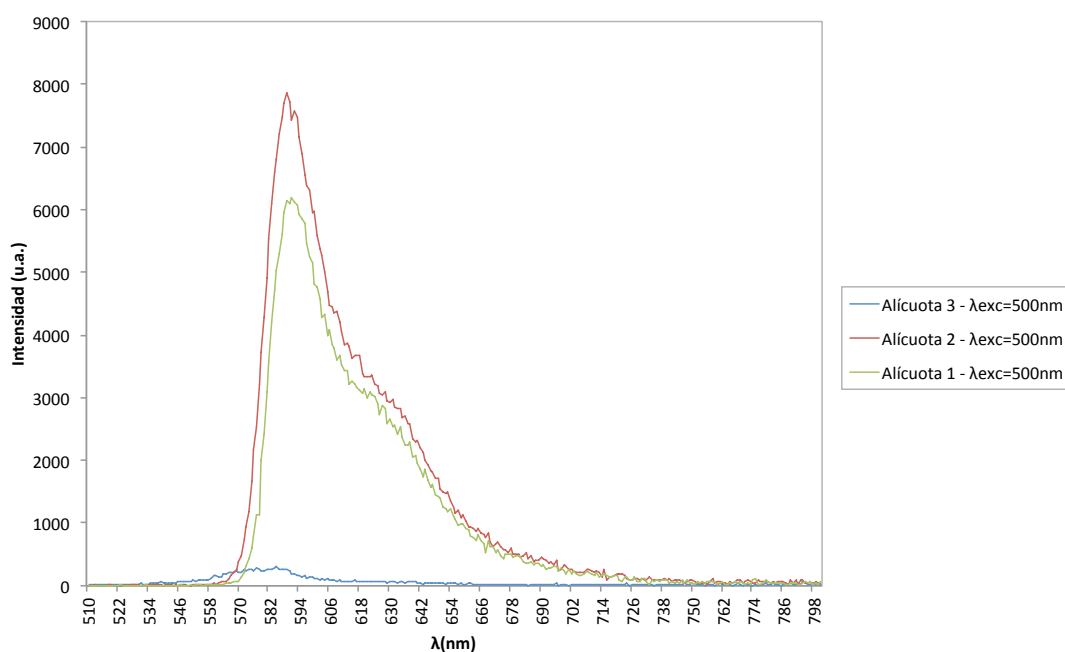


Figura 3.33.- Comparativa de los espectros de emisión de las alícuotas tomadas durante el marcaje.

Previo paso a la preparación de las muestras finales se comparó la emisión de la sonda fluorescente en disolución frente a la sonda anclada en BaTiO_3 (figura 3.34).

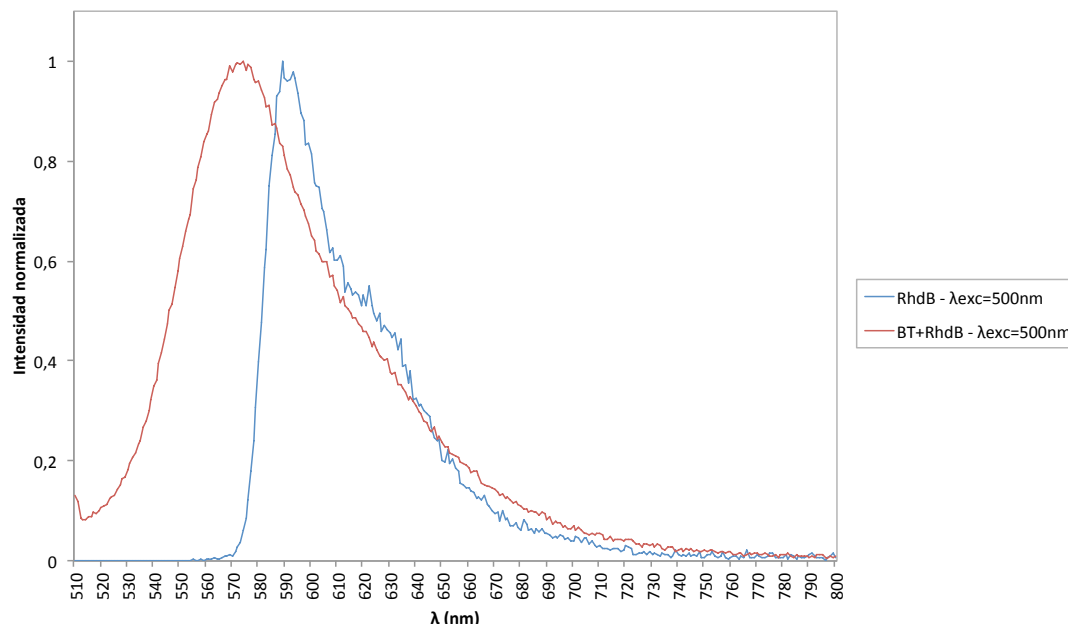


Figura 3.34.- Comparativa de los espectros de emisión de la muestra BT+RhdB (sólido) y RhdB en disolución.

La explicación al desplazamiento del espectro en la muestra sólida puede ser atribuida al aumento en la rigidez del microentorno del fluoróforo, produciéndose desplazamientos hacia el azul, consecuencia del peor acoplamiento dipolar con el medio.

Una vez caracterizadas las muestras de BaTiO_3 +RhdB y comprobado el éxito del anclaje, se procedió con la caracterización de las nanopartículas pero esta vez alojadas en el material compuesto. Para ello, en primer lugar, se decidió preparar una muestra de PS+10%BT-RhdB por molienda siguiendo el mismo protocolo que en la preparación de las muestras utilizadas al estudiar la matriz. Se utilizó una apertura de las rendijas de emisión de 9nm y una apertura de las rendijas de excitación de 4.5nm (figura 3.35).

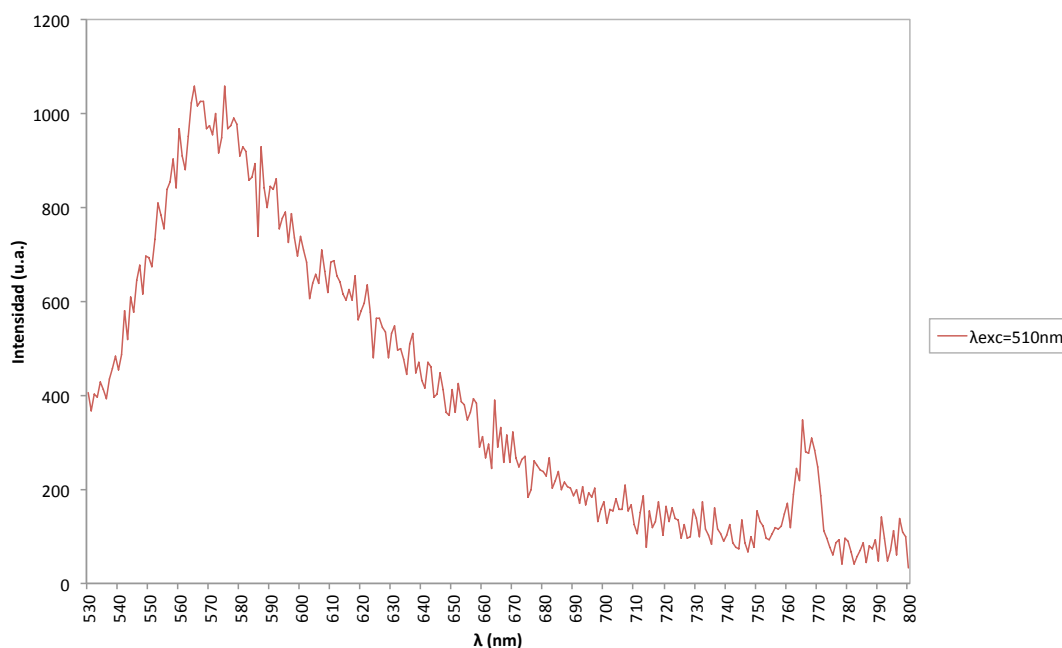


Figura 3.35.- Espectro de emisión de la muestra PS+10%BT-RhdB tras la molienda. Apertura de rendijas de excitación 4.5nm y de emisión 9nm.

Tras analizar la caracterización fotofísica, observamos una pérdida de intensidad en la emisión de fluorescencia de 10^3 u.a. respecto a la muestra de BT+RhdB, un aumento del ruido y una ligera modificación en el espectro de emisión. Por ello, se consideró la necesidad de utilizar un método alternativo a la molienda: casting.

A continuación, se muestran los espectros de las muestras preparadas por casting (figura 3.36 y 3.37). Se caracterizaron antes y después del tratamiento térmico a 150°C. Se utilizó una apertura de rendijas de emisión y excitación de 9nm.

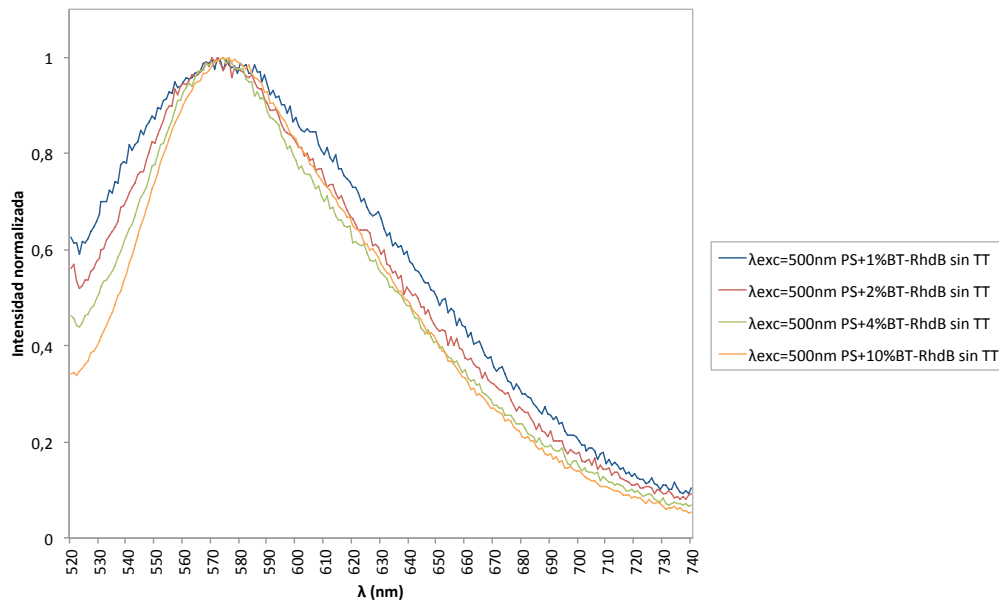


Figura 3.36.- Espectros de emisión de las muestras preparadas por casting antes del tratamiento térmico. Apertura de rendijas de emisión y excitación de 9nm.

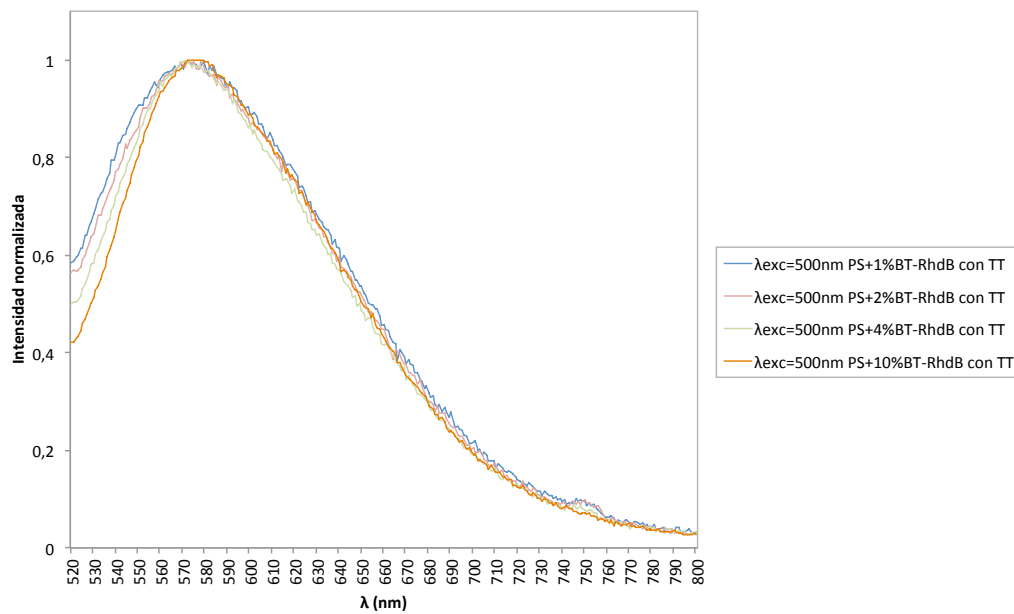


Figura 3.37.- Espectros de emisión de las muestras preparadas por casting después del tratamiento térmico. Apertura de rendijas de emisión y excitación de 9nm.

A tenor de los resultados, se decidió escoger una $\lambda_{\text{excitación}}=500\text{nm}$ y un intervalo de $\lambda_{\text{emisión}}=(520-800\text{nm})$ para la realización del estudio por transiciones térmicas. Además, se escogió una apertura de rendijas de emisión y excitación de 9nm para maximizar la relación señal-ruido durante todo el estudio.



4.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1.- ESTUDIO DE TRANSICIONES TÉRMICAS EN LA MATRIZ DE MATERIALES COMPUESTOS PS-BaTiO₃.

El presente apartado engloba el análisis de los resultados obtenidos tras la realización de experimentos por espectroscopía de fluorescencia de la matriz de PS de seis muestras del material compuesto PS+BaTiO₃ para estudiar las correspondientes transiciones térmicas. Los resultados obtenidos se han agrupado en función de diferentes parámetros fotofísicos como la intensidad integrada, el primer momento y la relación de bandas (véase capítulo 4 apartado 4.1.2). También, se ha estudiado el efecto de la temperatura en los espectros de emisión de fluorescencia y su efecto en dichos parámetros fotofísicos.

Como ya se mencionó con anterioridad, la gran ventaja de la espectroscopía de fluorescencia es su sensibilidad ante cambios pequeños en los alrededores del fluoróforo localizado en lugares específicos de los materiales. En la interpretación de los resultados de este apartado nos hemos centrado en el estudio de las transiciones térmicas del PS.

Como veremos a continuación, se han obtenido resultados interesantes y relevantes sobre la presencia de nanopartículas en el material compuesto y la influencia del tratamiento térmico. Para ello, se trataron al unísono todas las muestras térmicamente a 150°C durante 1 hora para asegurarnos de que tuvieran una estructura similar y los resultados fueran comparables. Además, se ha determinado la T_g del material mediante los parámetros fotofísicos.

El objetivo final de nuestro estudio será determinar el comportamiento del material al someterlo a diferentes temperaturas.



4.1.1.- Análisis de los espectros de fluorescencia

En este apartado se considerarán dos efectos: la molienda y la presencia de nanopartículas en muestras sin tratamiento térmico. Por otro lado, también se realizará un estudio sobre el efecto del tratamiento térmico en la emisión de fluorescencia del PS.

i. Efecto de la presencia de nanopartículas para muestras sin tratamiento térmico.

Al comparar los espectros de emisión previos al tratamiento térmico (véase figura 3.13), pudimos observar como a medida que aumentaba el porcentaje de nanopartículas de BaTiO_3 aparecía un hombro fruto de la contribución de una banda situada a 383nm. Esta comparativa muestra como la disposición de las cadenas en los materiales con nanopartículas podría haber sido alterada por la presencia de las mismas. Un acoplamiento de cadenas distinto puede generar aproximación entre grupos fenilo dando lugar a dímeros, trímeros, etc. Cuya emisión fluorescente es diferente a la convencional asociada a monómero y excímero [1]. También es posible que la presencia de las partículas produzca algún efecto óptico asociado a dispersión de luz que se manifiesta a 383nm.

En la figura 4.1, se muestra cómo no hay variación en la intensidad en el excímero (322nm) para las muestras triturada y molida mientras que se observa un leve aumento en la intensidad del monómero (284nm) para el PS molido. Por otra parte, a la longitud de onda donde se obtendrá el hombro (383nm) (véase apartados siguientes), ambas muestras mantienen la misma intensidad.

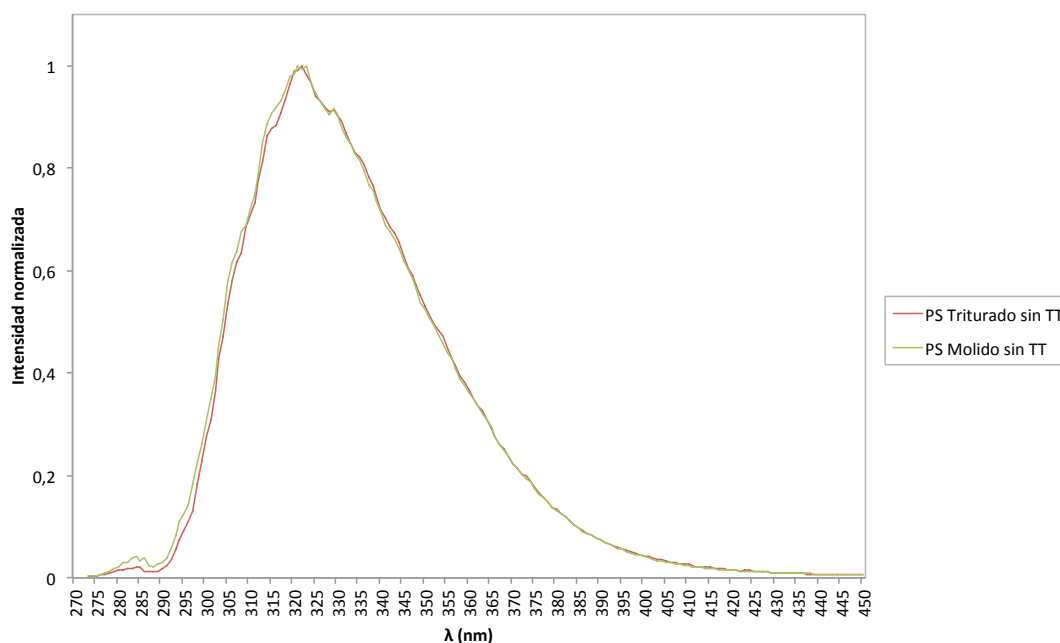


Figura 4.1.- Espectros de emisión normalizados de las muestras de PS triturado y PS molido a temperatura ambiente sin tratamiento térmico. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.

ii. Efecto del tratamiento térmico en la emisión de fluorescencia del poliestireno.

En este apartado, se analiza la influencia del tratamiento térmico en la emisión de fluorescencia del PS. Para ello, se han comparado los espectros de las muestras antes y después del tratamiento térmico. También, a través de diferentes parámetros fotofísicos se han llegado a diferentes conclusiones.

En la figura 4.2, se comparan los espectros del PS triturado mientras que en la figura 4.3 tenemos los espectros del PS molido. Podemos observar que tras el tratamiento térmico se ha producido un ligero desplazamiento de la banda del excímero hacia longitudes de onda que implican una menor energía. De una manera más acentuada, podemos apreciar el mismo desplazamiento para la muestra de PS molido. La explicación a este fenómeno podría encontrarse en la consideración de una disposición de cadenas menos ordenada tras la relajación de las mismas al subir la temperatura y posteriormente congelar su estado al enfriar de manera brusca.

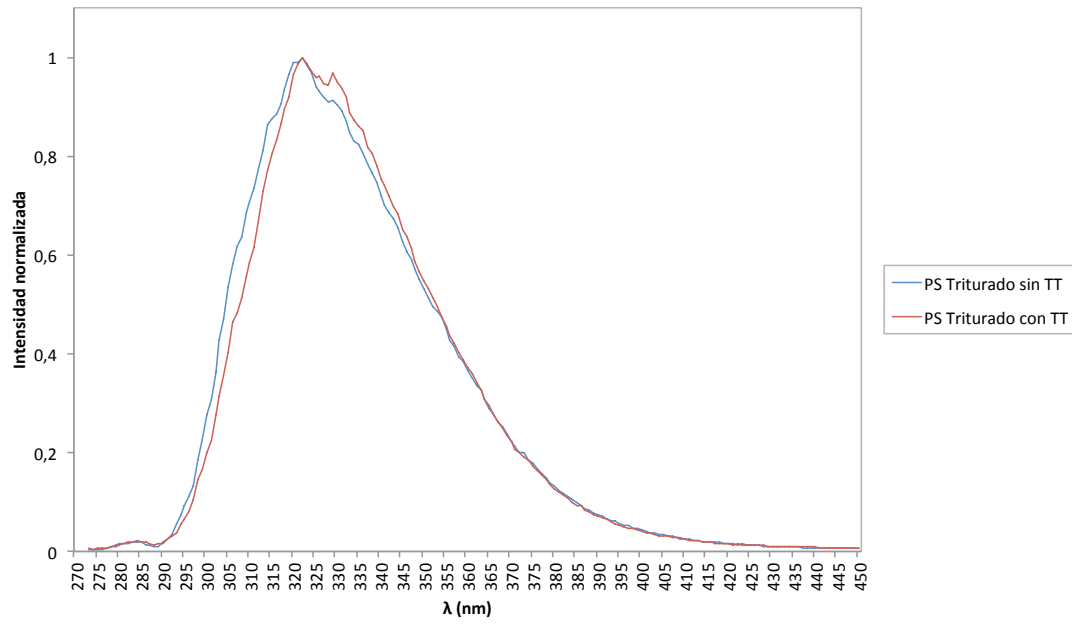


Figura 4.2.- Espectros de emisión de la muestra de PS triturado a temperatura ambiente antes y después del tratamiento térmico. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.

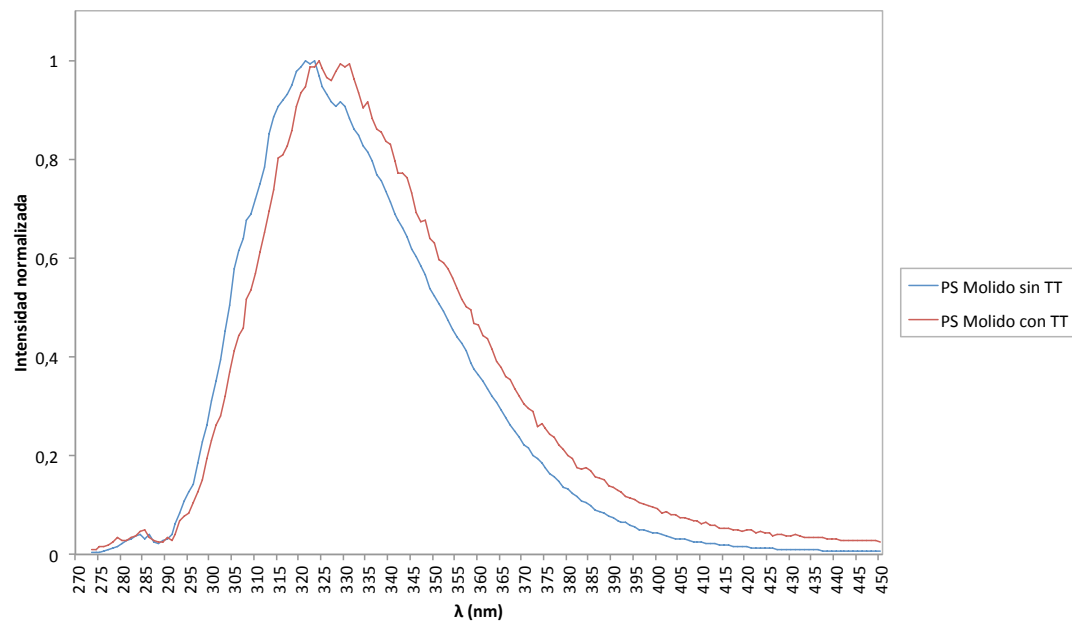


Figura 4.3.- Espectros de emisión de la muestra de PS molido a temperatura ambiente antes y después del tratamiento térmico. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.

Por otra parte, para las muestras con nanopartículas (véase figuras 4.4 a 4.7) se aprecia un aumento en la intensidad de emisión del monómero y la aparición de una manera más relevante de un hombro fruto de la contribución de la banda situada a 383nm. Como ya se ha mencionado anteriormente, hemos planteado dos hipótesis ante estos fenómenos. La primera explica el hombro a partir de un reordenamiento de los anillos o cadenas de PS al ser sometidos a un tratamiento térmico. La segunda, lo explica a partir de una posible dispersión producida por efecto de las nanopartículas de BT.

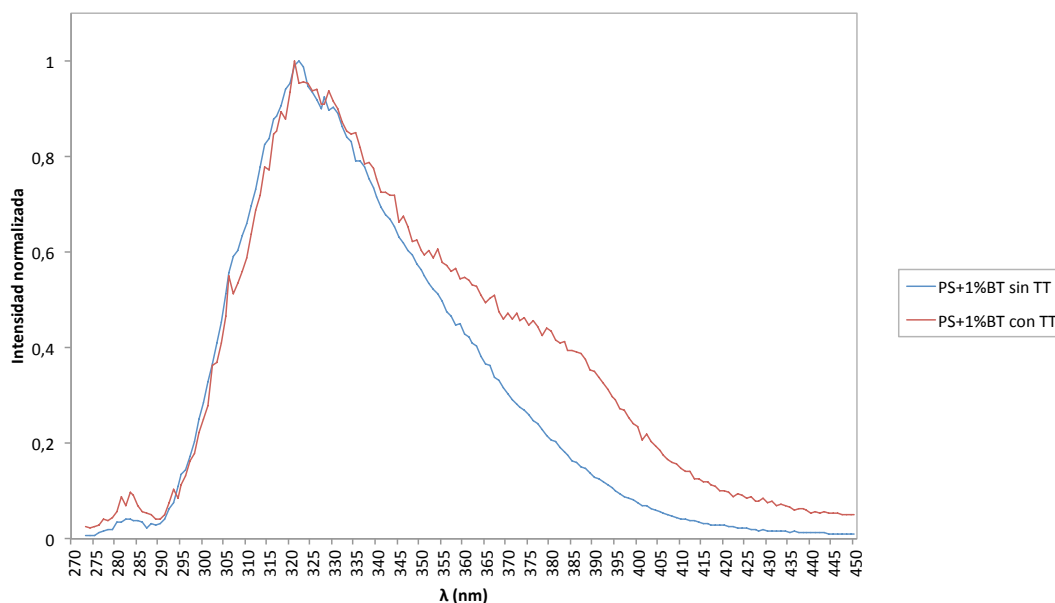


Figura 4.4.- Espectros de emisión de la muestra de PS+1%BT a temperatura ambiente antes y después del tratamiento térmico. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.

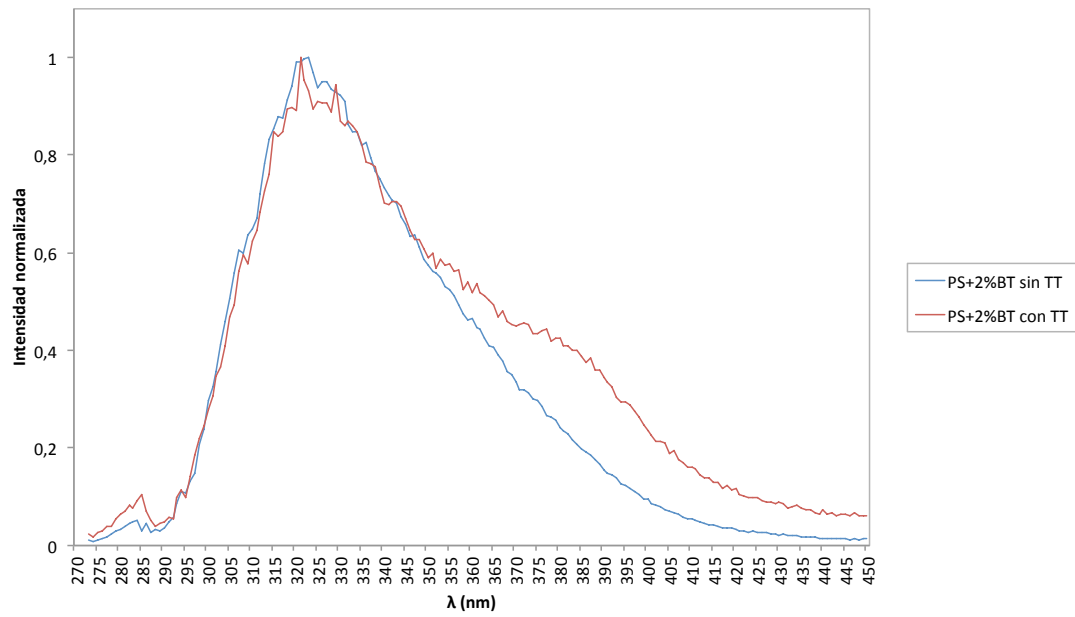


Figura 4.5.- Espectros de emisión de la muestra de PS+2%BT a temperatura ambiente antes y después del tratamiento térmico. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.

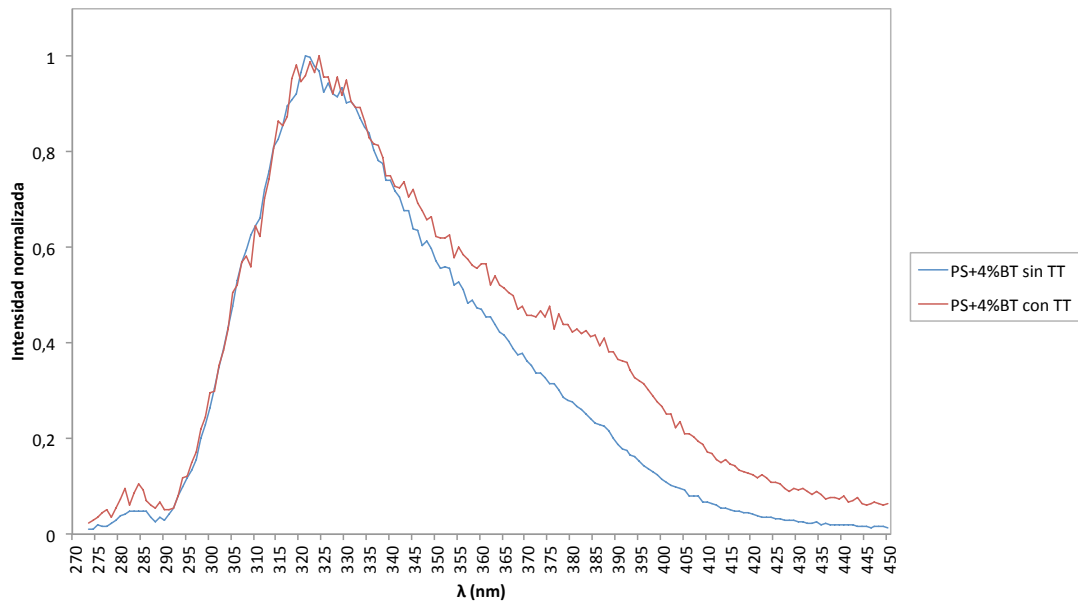


Figura 4.6.- Espectros de emisión de la muestra de PS+4%BT a temperatura ambiente antes y después del tratamiento térmico. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.

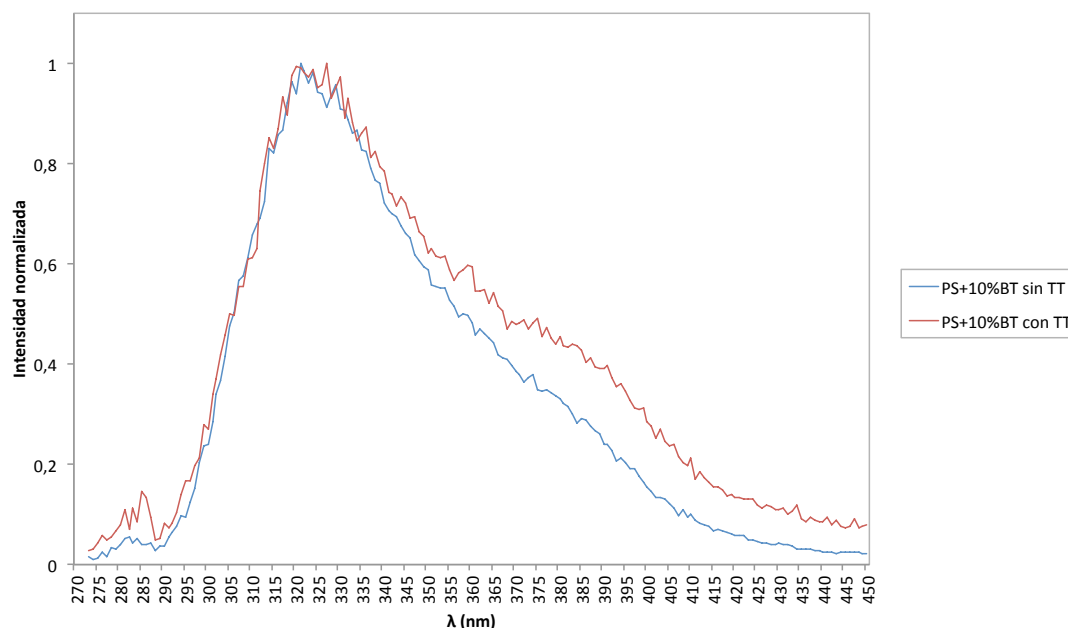


Figura 4.7.- Espectros de emisión de la muestra de PS+10%BT a temperatura ambiente antes y después del tratamiento térmico. Para $\lambda_{exc}=260nm$ y una apertura de rendijas de emisión y excitación de 4.5nm.

En las siguientes figuras, se muestran diferentes comparativas de los parámetros fotofísicos utilizados en función de las seis muestras que se han estudiado.

En primer lugar, se muestra una comparativa de la intensidad integrada en función de las diferentes muestras antes y después del tratamiento térmico (figuras 4.8 y 4.9). Para la obtención de dichas gráficas, se han normalizado los espectros de emisión al máximo de emisión de cada muestra por separado. A partir de dichos espectros normalizados se ha obtenido el valor de la intensidad integrada para cada muestra. A partir de los resultados obtenidos, podemos observar que al aumentar el porcentaje de nanopartículas también lo hace el valor de la intensidad integrada. Este resultado se debe a la aparición de una nueva contribución a la fluorescencia por parte de la banda localizada más al rojo en presencia de partículas, aumentando dicha contribución al aumentar la cantidad de las mismas. Por otro lado, si comparamos las muestras sin tratamiento térmico y las que han sido tratadas (figura 4.8 y 4.9), observamos que aumenta notablemente la intensidad integrada para las segundas. De nuevo nos encontramos con que la contribución de la banda al rojo está potenciada después de realizar el tratamiento térmico (véanse Figuras 3.13 y 3.14, capítulo3 parte experimental).

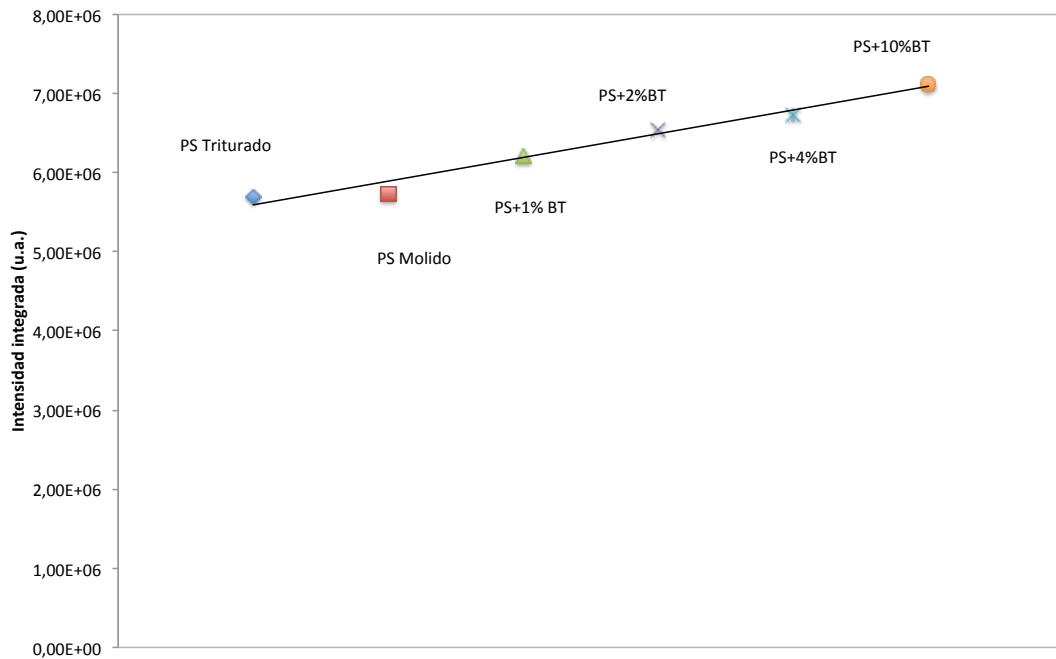


Figura 4.8.- Comparativa de la intensidad integrada a temperatura ambiente para las muestras sin tratamiento térmico.

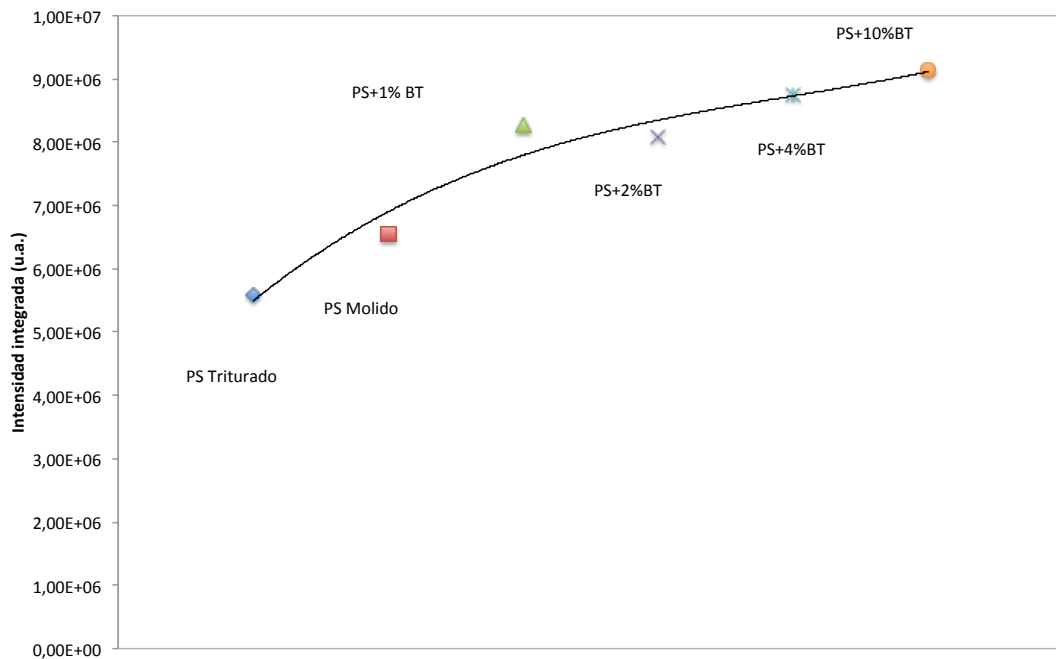


Figura 4.9.- Comparativa de la intensidad integrada a temperatura ambiente para las muestras con tratamiento térmico.

Para las comparativas del primer momento (figuras 4.10 y 4.11), observamos una mayor caída de los valores para las muestras tratadas térmicamente. A través de este parámetro, observamos de una manera cuantitativa en las muestras sometidas a tratamiento térmico, como la molienda ha podido modificar la estructura de la matriz, produciendo una variación significativa del primer momento respecto a la muestra

triturada. De esta manera, si la contribución de la banda al rojo aumenta en promedio, el número de onda asociado al primer momento debe disminuir. Este efecto también se ha observado en la variación de la intensidad.

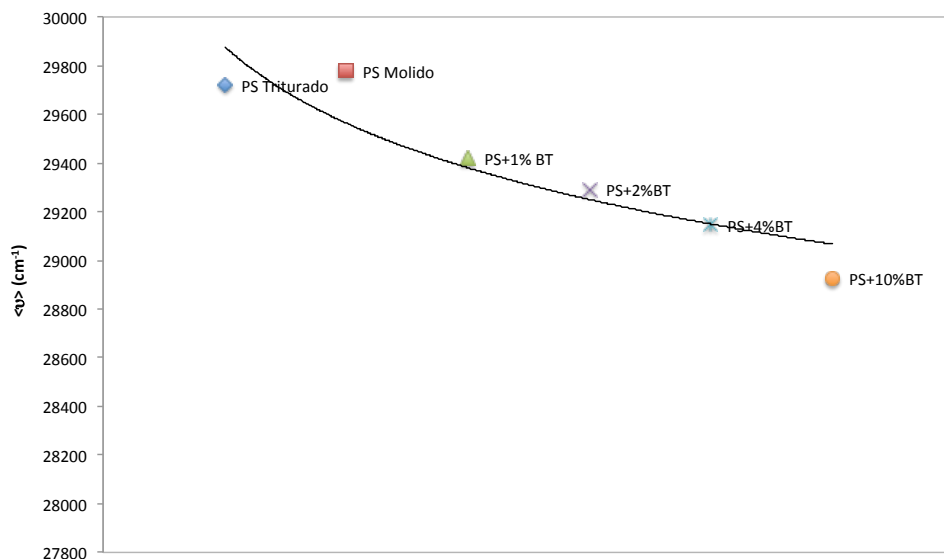


Figura 4.10.- Comparativa del primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm⁻¹) a temperatura ambiente para las muestras sin tratamiento térmico.

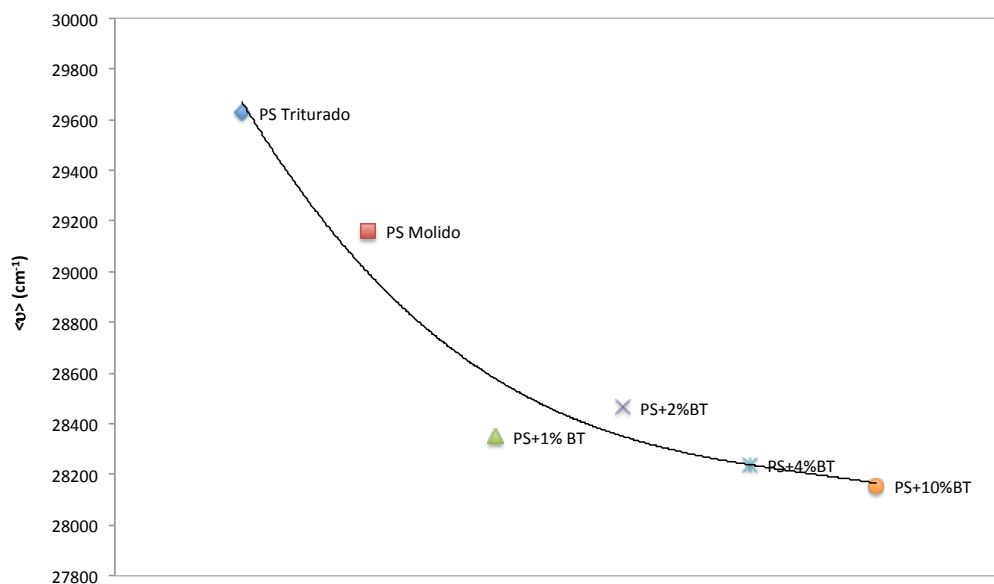


Figura 4.11.- Comparativa del primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm⁻¹) a temperatura ambiente para las muestras con tratamiento térmico.



El tercer parámetro fotofísico estudiado ha sido la relación de bandas. Se ha trabajado tanto con la relación excímero-monómero para cada muestra como con la relación de bandas centradas a 324nm y a 383nm.

Según la figura 4.12, la relación excímero-monómero es mayor en las muestras sin tratamiento térmico y disminuye significativamente la relación de bandas entre la muestra triturada respecto a las que tienen partículas.

La diferencia de relación de bandas entre la muestra molida y triturada podría ser un efecto derivado de la molienda, que estaría escindiendo las cadenas del polímero. Si además, tenemos nanopartículas de BaTiO_3 , podríamos estar acentuando dicha fragmentación de las cadenas al interaccionar la bola metálica con el PS y las nanopartículas cerámicas. Esta ruptura de las cadenas se produciría, por tanto, durante la fabricación de las muestras por molienda mecánica de alta energía. Dicha hipótesis debería ser contrastada mediante la realización de un estudio por GPC (cromatografía de permeación en gel). También, se podrían haber fabricado las muestras por otros métodos alternativos como el de “*casting*” (utilizado posteriormente para la elaboración de las muestras en el estudio de la interfase).

Por último, al tratar térmicamente las muestras, se podría estar produciendo un reordenamiento de las cadenas de PS. Así pues, las cadenas podrían interactuar con el material que tienen a su disposición. Por ello, las cadenas que se encontrasen con partículas de BT tendrían más superficie para interaccionar y se formarían menos excímeros. Observamos que la relación excímero-monómero para muestras tratadas térmicamente y con nanopartículas es independiente del porcentaje de las mismas, al menos hasta concentraciones del 10%.

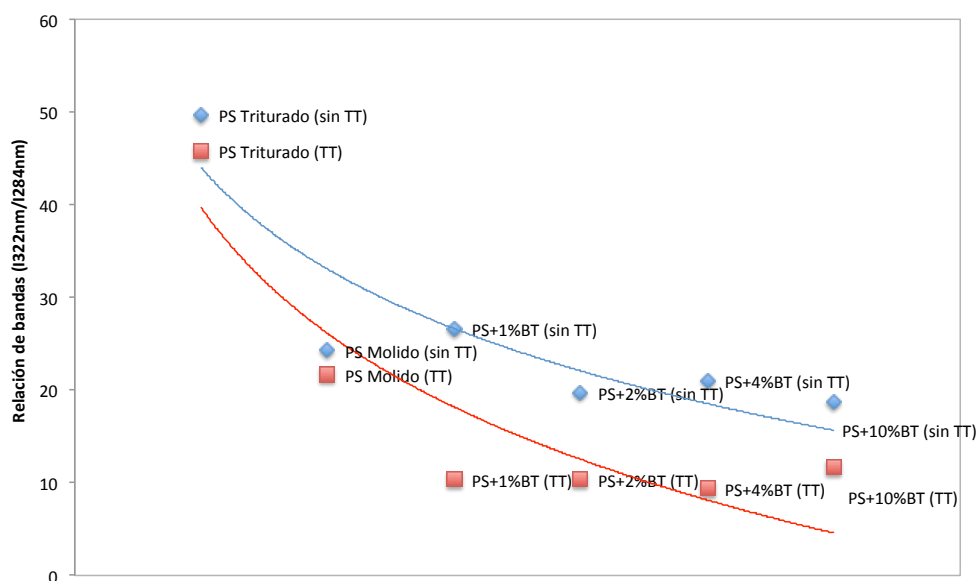


Figura 4.12.- Comparativa de la relación de bandas excímero-monomero a temperatura ambiente para las muestras con y sin tratamiento térmico.

Para dar una explicación sobre la aparición del hombro a 383nm, se determinó la relación de bandas para cada muestra a temperatura ambiente (véase figura 4.13). Los resultados indican que no existen diferencias significativas entre las muestras con nanopartículas. Una posible interpretación sería que la presencia de nanopartículas influye en el reordenamiento de las cadenas. Es decir, al mantenerse el valor de la relación de bandas constante, podemos suponer que en las muestras con nanopartículas, las cadenas se reordenan de una manera similar.

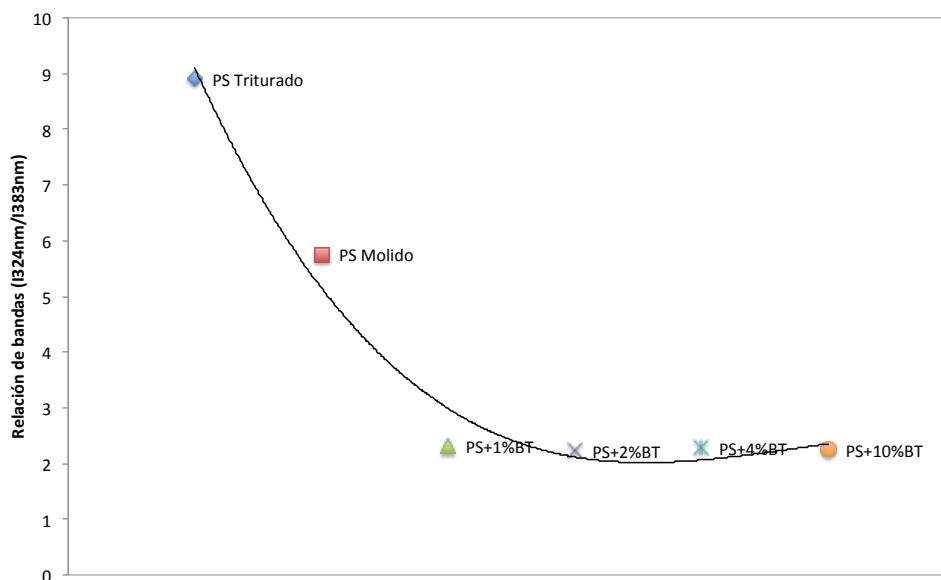


Figura 4.13.- Comparativa de la relación de bandas 324-383nm a temperatura ambiente para las muestras con y sin tratamiento térmico.

4.1.2.- Transiciones térmicas en la matriz

En este apartado se han estudiado las transiciones térmicas y la influencia de la temperatura tanto en los espectros de emisión como en los diferentes parámetros fotofísicos utilizados para analizar los cambios estructurales en el material.

i. Efecto de la temperatura en los espectros de emisión de fluorescencia.

En las figuras 4.14 a 4.19, se muestra la evolución de los espectros de emisión de fluorescencia intrínseca de las muestras con las que hemos trabajado. Como la fluorescencia proviene de los grupos fenilo del PS, su evolución con la temperatura aportará información sobre la dinámica del polímero, en el caso de tener partículas de la matriz del material compuesto.

Para todos los casos se observa una disminución de intensidad de fluorescencia. Dicho fenómeno se puede explicar teniendo en cuenta que el número de procesos no radiativos de desexcitación de los fluoróforos debe aumentar al aumentar la temperatura, es decir, el rendimiento cuántico de fluorescencia debe disminuir al aumentar la temperatura, concepto explicado en el apartado de fundamentos (expresión 2.10).

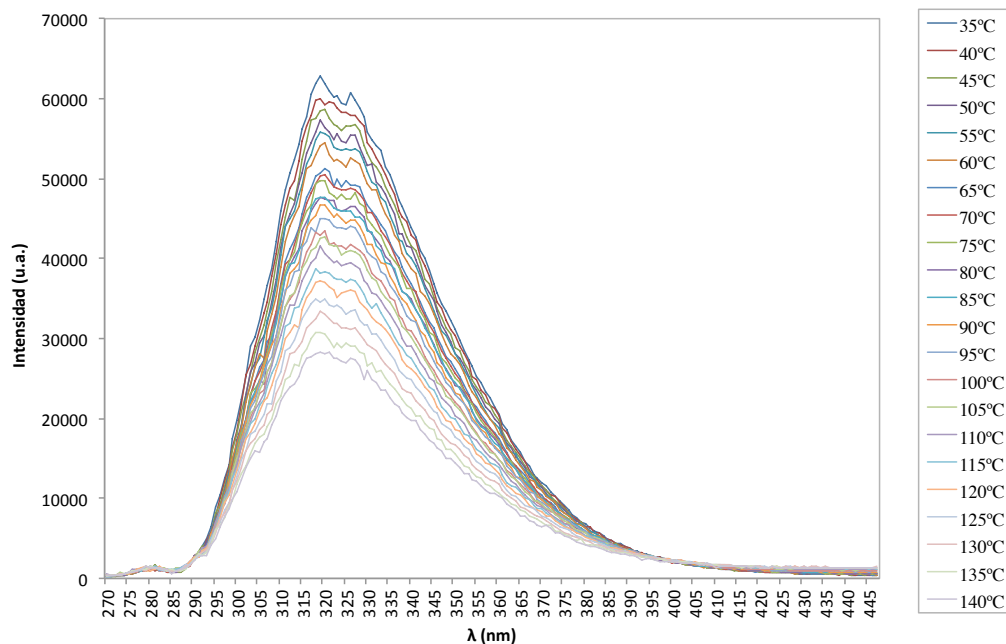


Figura 4.14.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS triturado en el intervalo de temperaturas de 35 a 140°C.

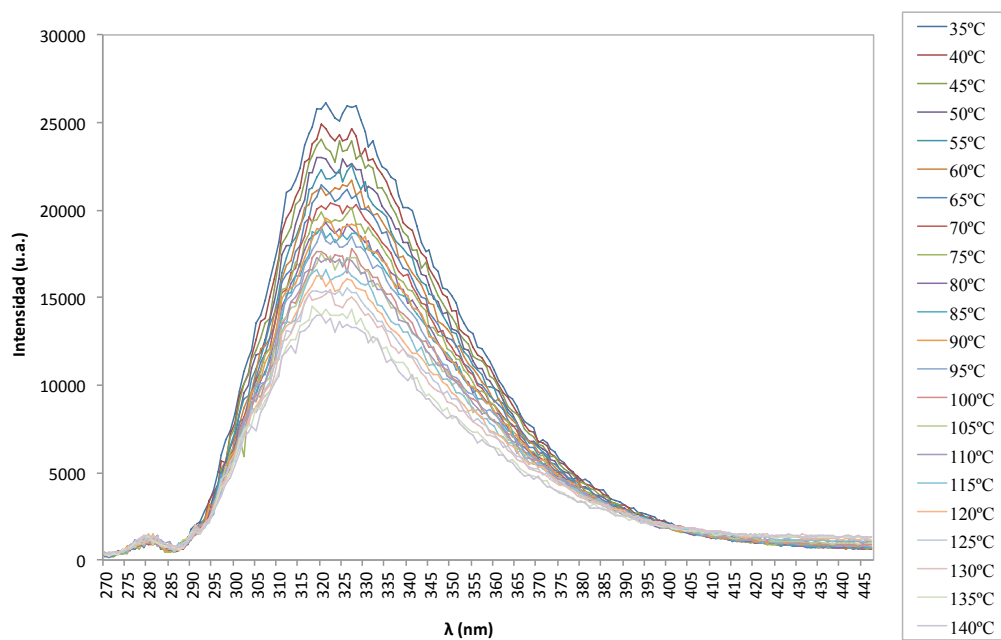


Figura 4.15.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS molido en el intervalo de temperaturas de 35 a 140°C.

En las figuras 4.16 a 4.19, además del fenómeno de disminución de intensidad de fluorescencia se puede observar que la contribución de la banda situada al rojo aumenta y su posición parece desplazarse a mayores longitudes de onda. Tras la realización de diferentes pruebas se ha atribuido al poliestireno ya que el BaTiO_3 no emite fluorescencia en ese intervalo de longitudes de onda (véanse figuras 3.15 y 3.16). Es más, puede deberse a un fenómeno de dispersión producida por la presencia de nanopartículas. Además, tal y como se observa en todos los espectros, a medida que aumenta la temperatura, se produce un fenómeno de “*scattering*” o dispersión de luz que se acentúa con la temperatura. Se observa como la cola del espectro de emisión de fluorescencia a valores altos de longitud de onda aparece con mayores valores de intensidad.

Para explicar estos fenómenos, se tomaron espectros de emisión de la fibra de óptica y BaTiO_3 a diferentes temperaturas (35°C , 100°C y 160°C) para una $\lambda_{\text{exc}}=260\text{nm}$. Podemos ver las pruebas realizadas en apartado de la parte experimental en las figuras 3.15 y 3.16.

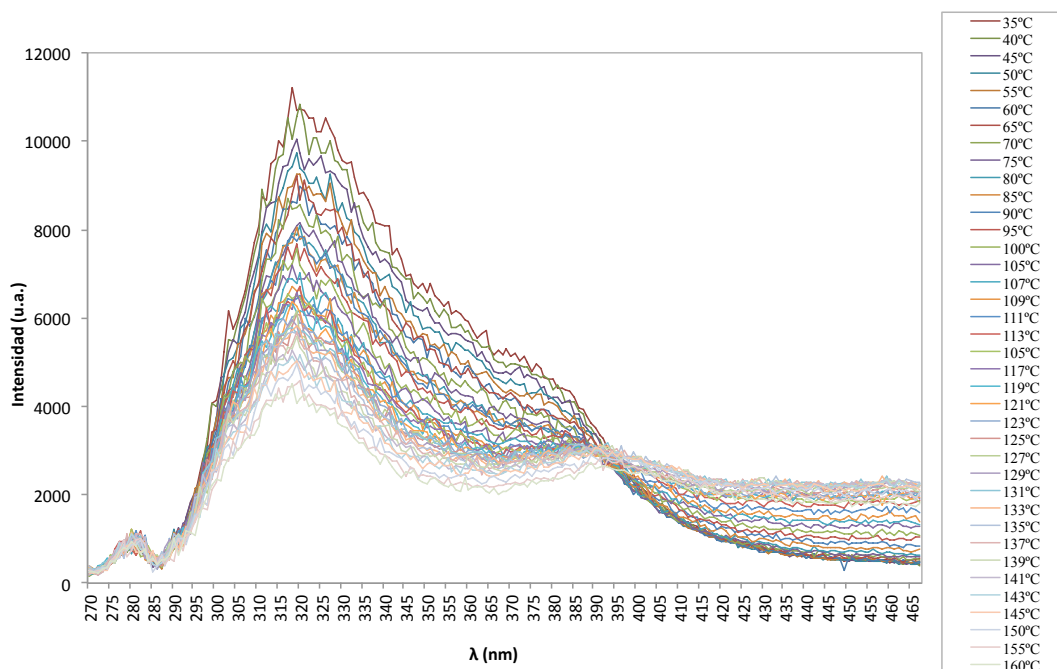


Figura 4.16.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS+1%BT en el intervalo de temperaturas de 35 a 160°C .

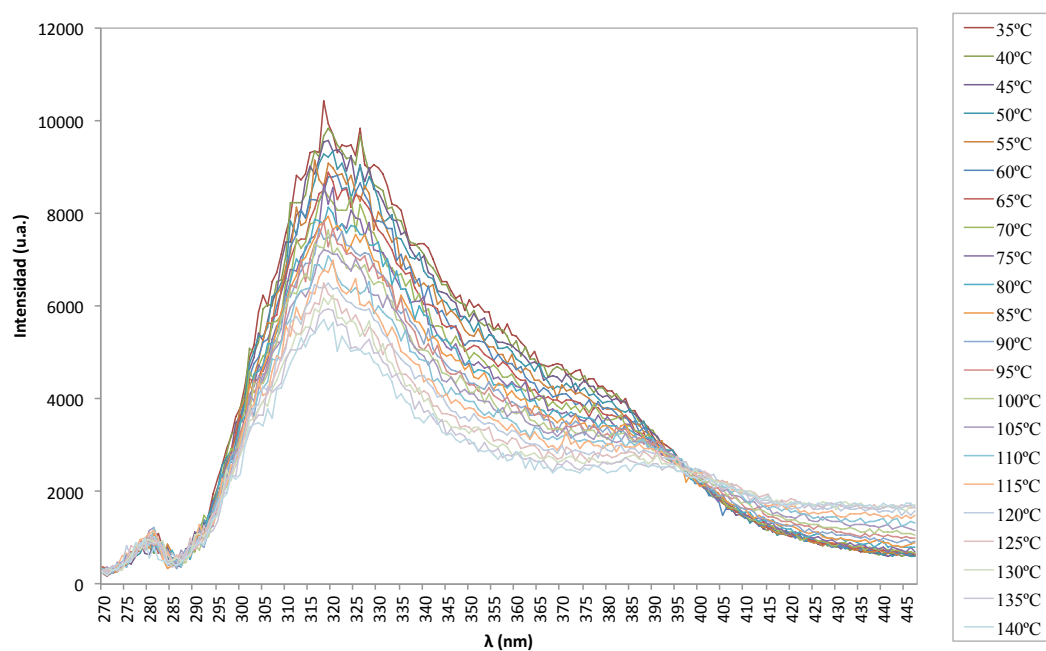


Figura 4.17.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS+2%BT en el intervalo de temperaturas de 35 a 140°C.

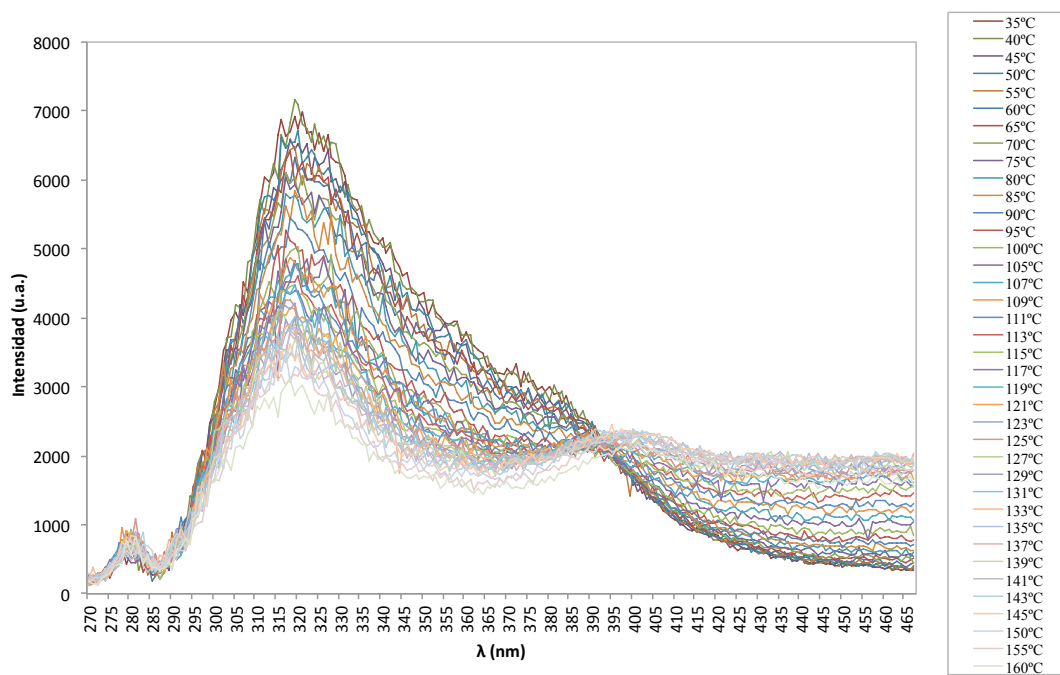


Figura 4.18.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS+4%BT en el intervalo de temperaturas de 35°C a 160°C.

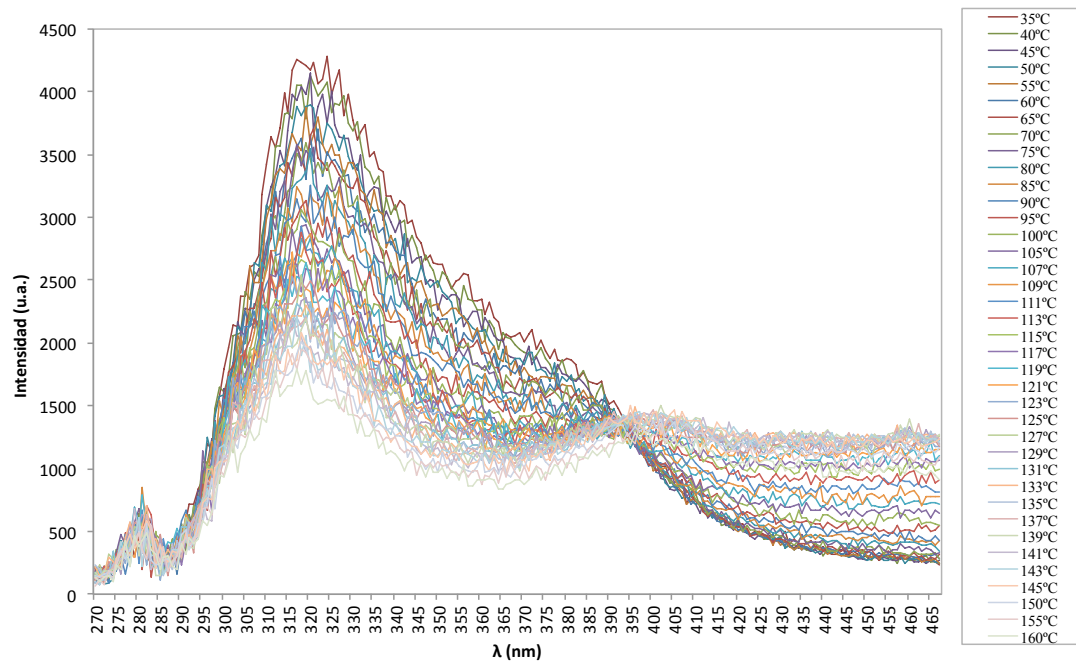


Figura 4.19.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS+10%BT en el intervalo de temperaturas de 35 a 160°C.

Por otra parte, se escogió la muestra PS+4%BT para comparar los espectros de emisión antes del tratamiento térmico, tras el tratamiento térmico a bajas y a altas temperaturas (por debajo y por encima de la temperatura de transición vítrea). En la figura 4.20, se observa como la muestra no recupera la fluorescencia que tenía tras el tratamiento térmico antes de hacer el estudio en función de la temperatura. Una posible explicación sería que el enfriamiento de la muestra sometida a transiciones térmicas fue más lento al dejarla dentro del horno, es decir, la muestra se sometió a otro tratamiento térmico diferente al del resto. Esto implicaría una reordenación o relajación de las cadenas al aumentar la contribución a número de ondas más altos.

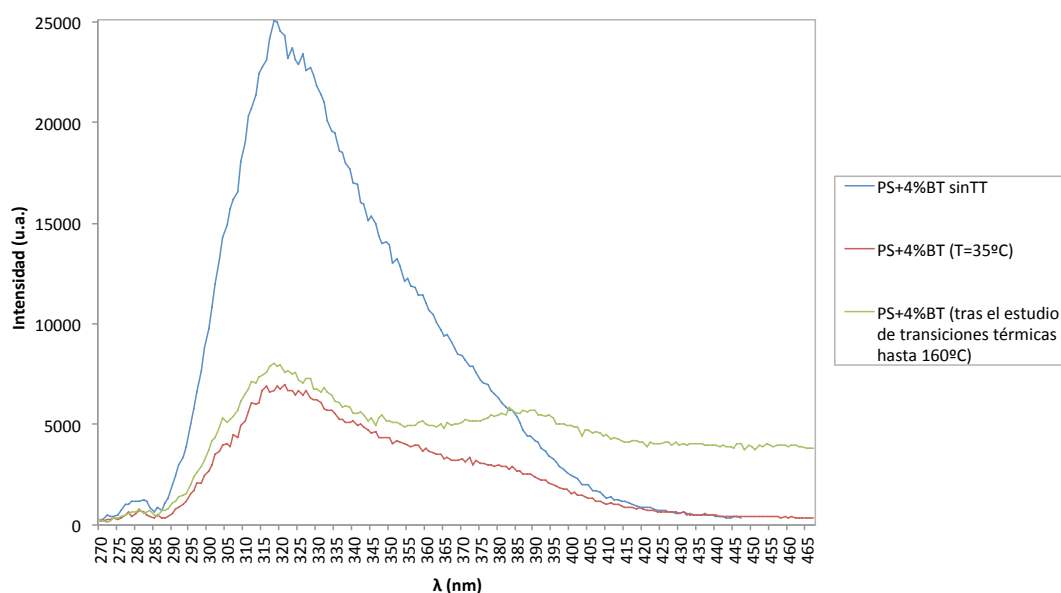


Figura 4.20.- Comparativa de intensidad de emisión a temperatura ambiente para la muestra de PS+4%BT sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico y tras haber realizado el estudio de transiciones térmicas. $\lambda_{exc}=260nm$.

ii. Análisis de la evolución de los parámetros fotofísicos con la temperatura.

a) Intensidad integrada

Analizando el parámetro de la intensidad integrada se observa que tenemos intervalos de temperatura que reflejan diferentes comportamientos del material.

En primer lugar, en la figuras 4.21 a 4.26, se muestra cómo a medida que aumenta la temperatura, la intensidad de fluorescencia disminuye para las muestras sin nanopartículas. En cambio, para las muestras con nanopartículas, al alcanzar la temperatura de Curie se produce un cambio en la estructura del BT. Este cambio en la estructura podría estar produciendo una contracción en las cadenas, lo que haría que se estuvieran desactivando menos moléculas fluorescentes y aumente la emisión [53].

Por otra parte, aunque no resulta sencillo, se observan intervalos de variaciones en la caída de la intensidad que se pueden relacionar con transiciones térmicas del PS. También, en las muestras con nanopartículas podemos identificar un intervalo relacionado con la temperatura de Curie. En la tabla 4.1, se recogen los intervalos observados en las gráficas.

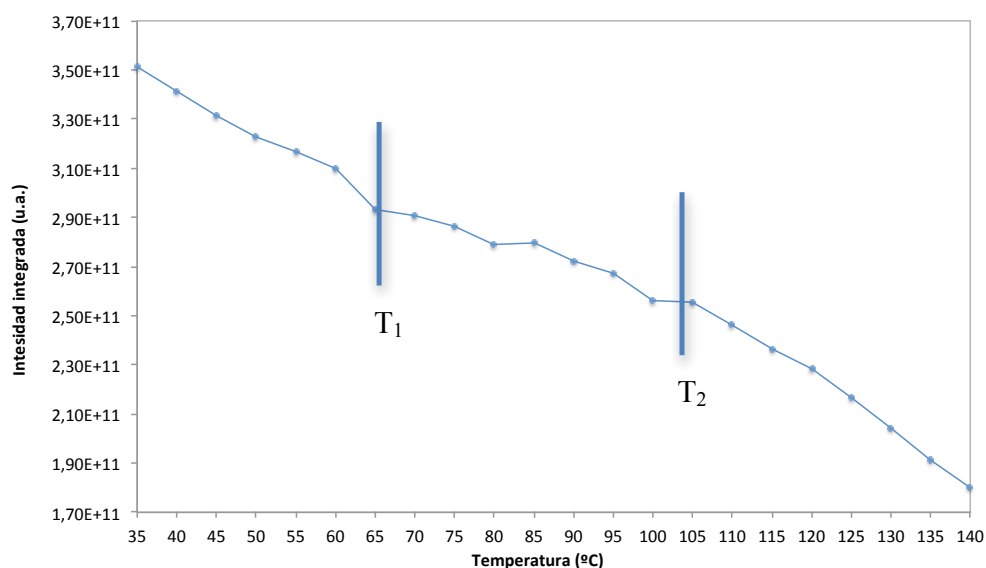


Figura 4.21.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS triturado.

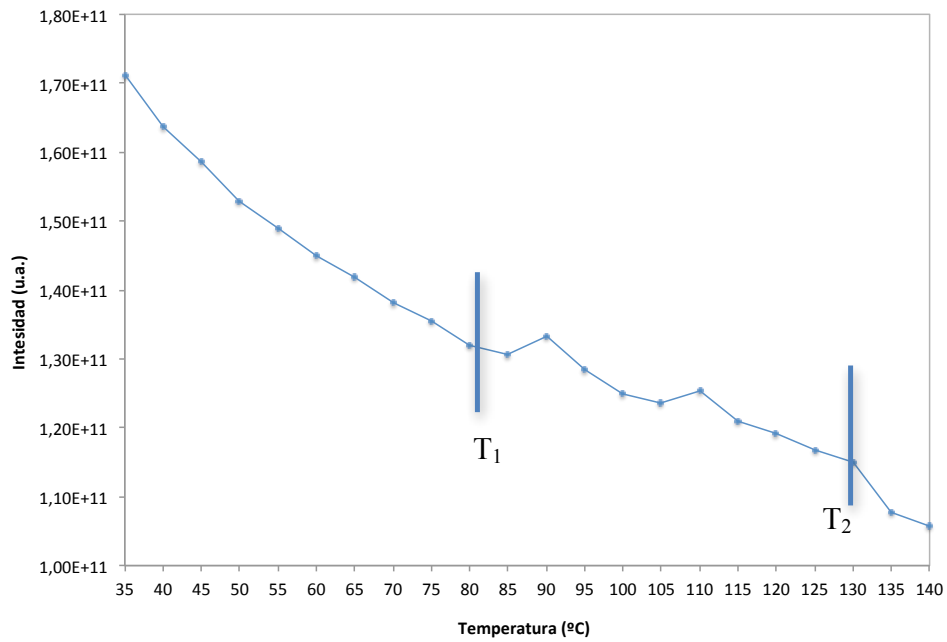


Figura 4.22.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS molido.

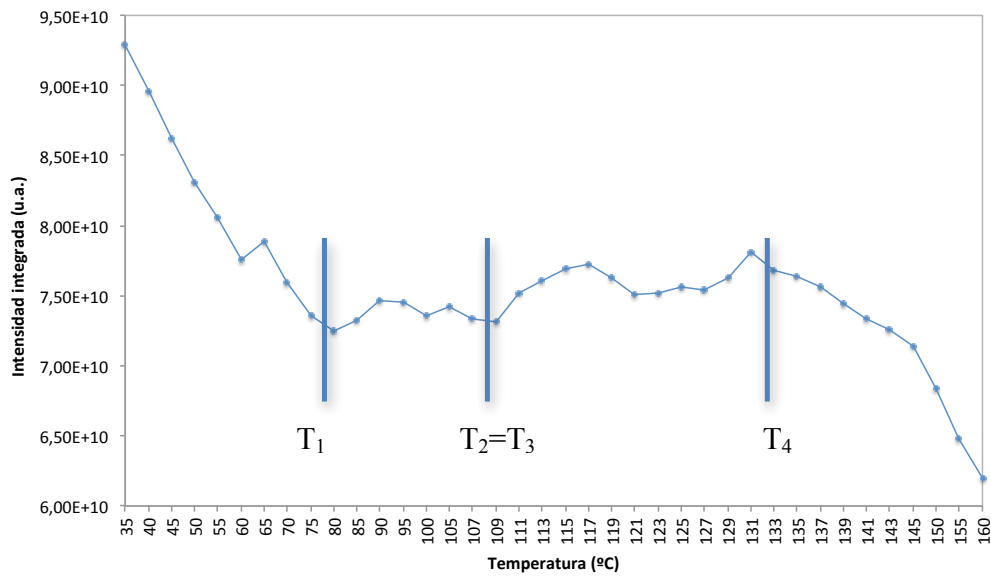


Figura 4.23.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+1%BT.

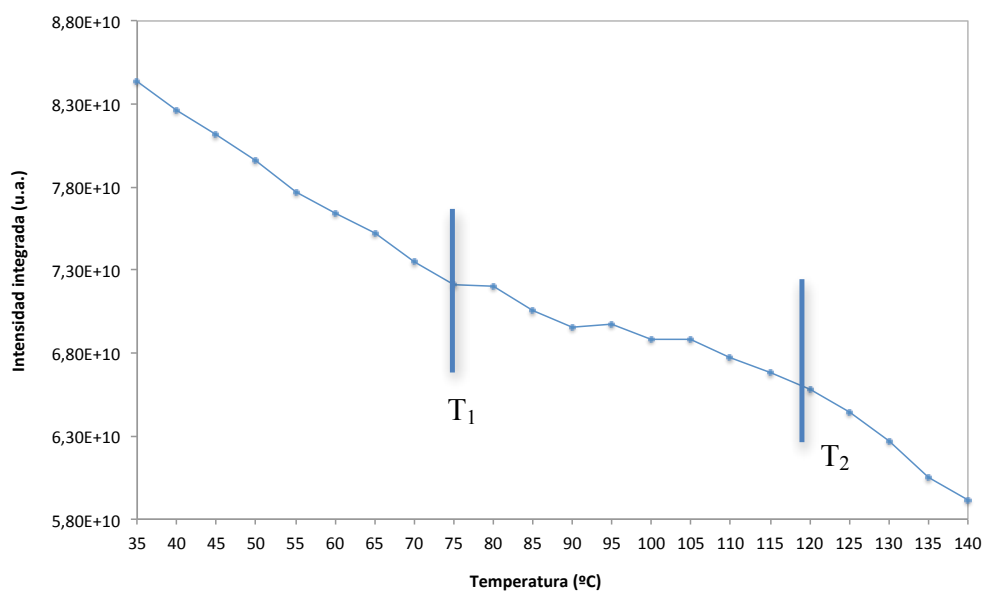


Figura 4.24.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+2%BT.

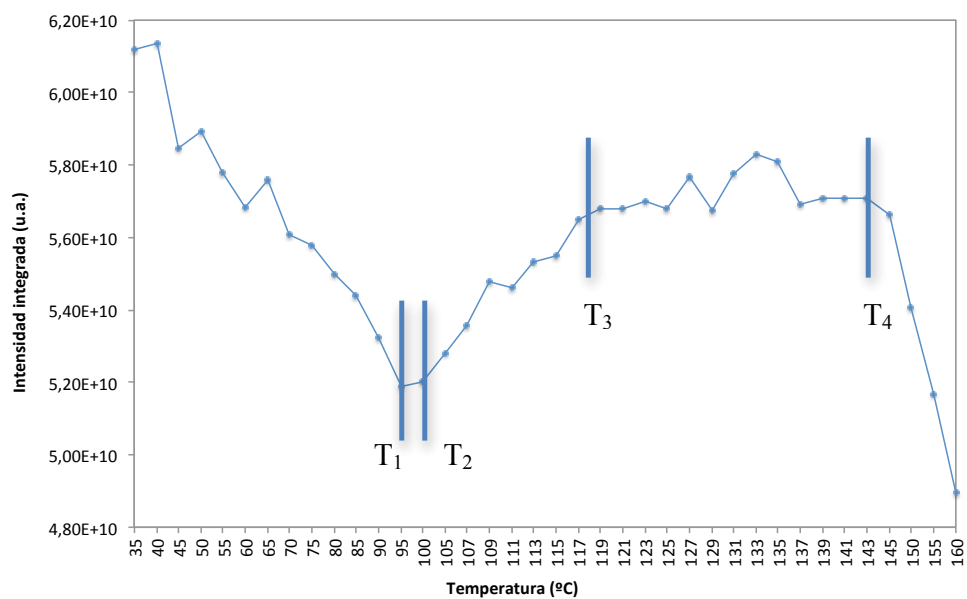


Figura 4.25.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+4%BT.

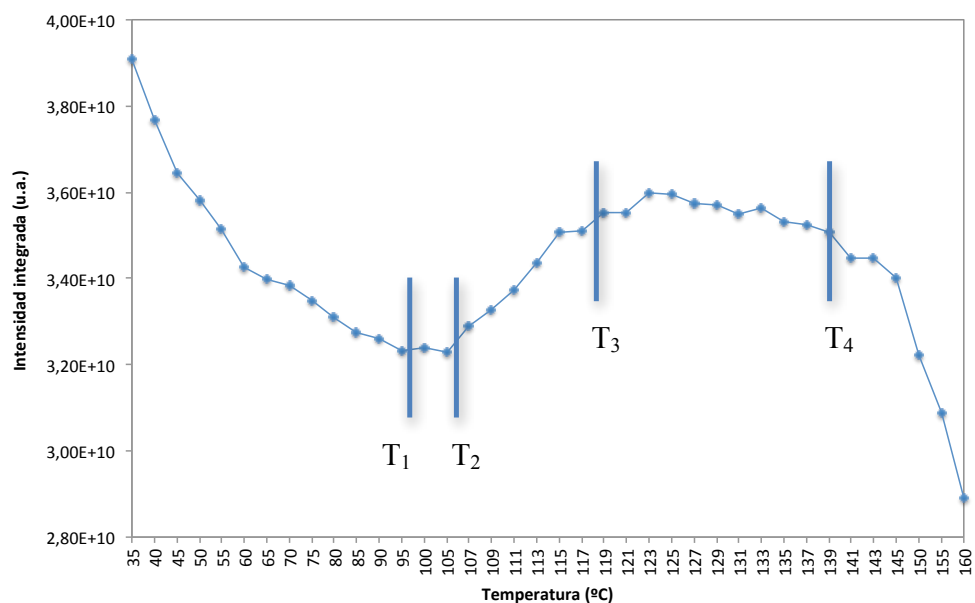


Figura 4.26.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+10%BT.

MUESTRA	Intervalo de temperaturas para PS (°C) (T ₁ -T ₂)	Intervalo de temperaturas para BaTiO ₃ (°C) (T ₃ -T ₄)
PS Triturado	65-105	/
PS Molido	80-130	/
PS+1%BT	80-109	109-133
PS+2%BT	75-120	/
PS+4%BT	95-100	117-143
PS+10%BT	95-105	119-145

Tabla 4.1.- Intervalos de cambio de comportamiento de material.



b) Primer momento

En las figuras 4.27 a 4.32, se representa el valor del primer momento (cm^{-1}) en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para las seis muestras estudiadas. En general, el valor del primer momento disminuye al aumentar la temperatura. Dos pueden ser las razones fundamentales de dicha disminución, por un lado que la emisión se produzca por saltos electrónicos de menor energía al producirse a un nivel vibracional alto (después de alcanzarse el equilibrio térmico) del nivel electrónico fundamental y, por otro, que exista una mayor estabilización del nivel electrónico excitado por acoplamiento dipolar. En cada gráfica, se pueden diferenciar tres zonas o intervalos de temperatura determinadas por las diferentes pendientes observadas en cada gráfica. A partir de ellas, podemos localizar los intervalos en los que se producen transiciones térmicas como podría ser la transición vítrea del PS, relacionado con una caída mucho más acentuada de la pendiente. Tras este intervalo de cambio de estado del material, se observa una estabilización. Para explicar este efecto, nos centraremos en los materiales con nanopartículas. El hecho de que se haya sobrepasado la temperatura de Curie en dichas muestras hace que exista una expansión de las nanopartículas (hay un incremento de volumen en la transición de fase cúbico simple a tetragonal [53-55]), y por tanto, el volumen libre del polímero disminuye haciendo disminuir el acoplamiento dipolar. En la tabla 4.2, se han recogido los diferentes intervalos correspondientes a las figuras que se muestran a continuación. También, se han marcado dichos intervalos en las figuras y el cambio de pendiente supuestamente relacionado con la temperatura de Curie del BT.

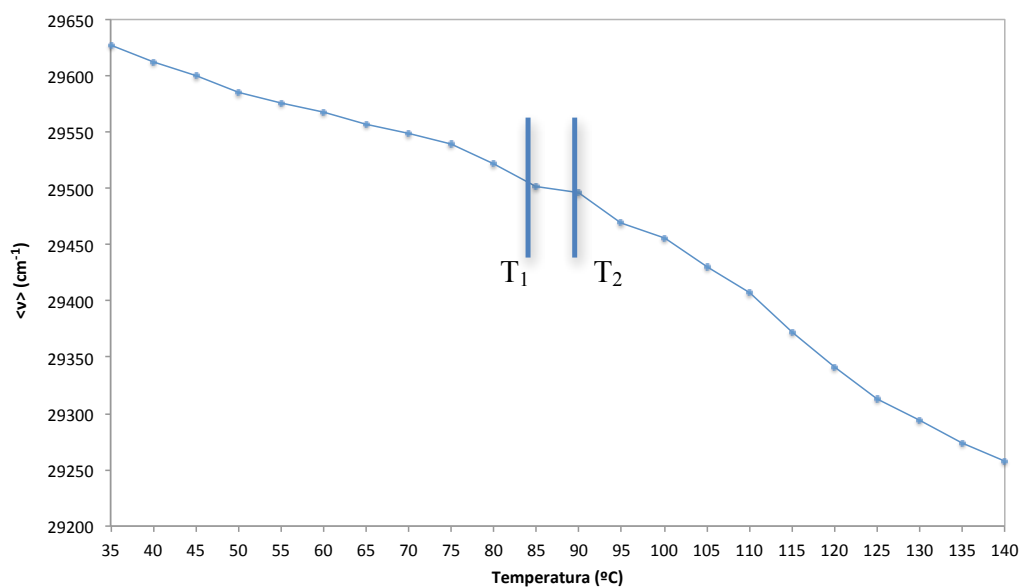


Figura 4.27.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm⁻¹) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS triturado.

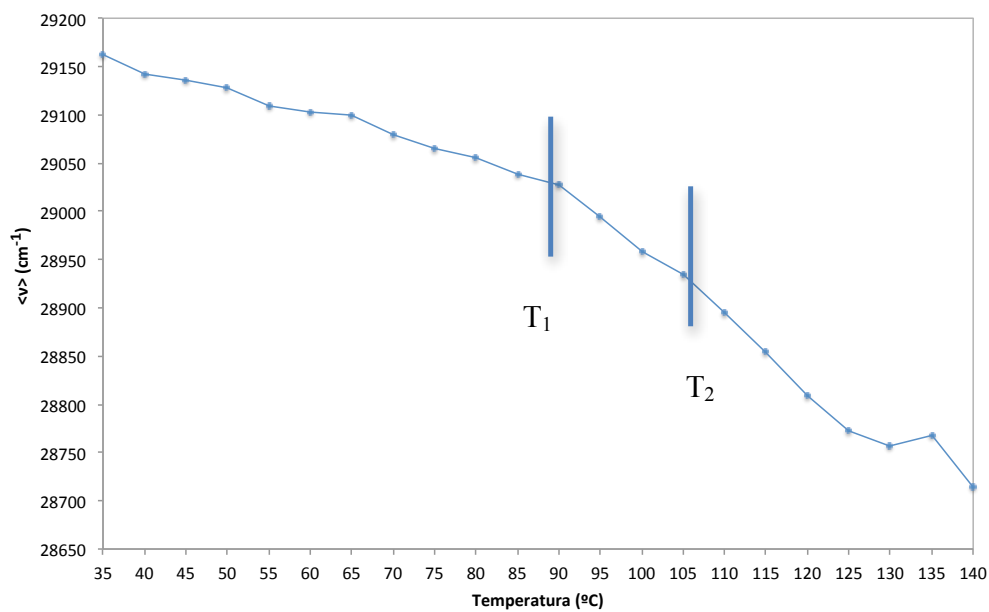


Figura 4.28.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm⁻¹) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS molido.

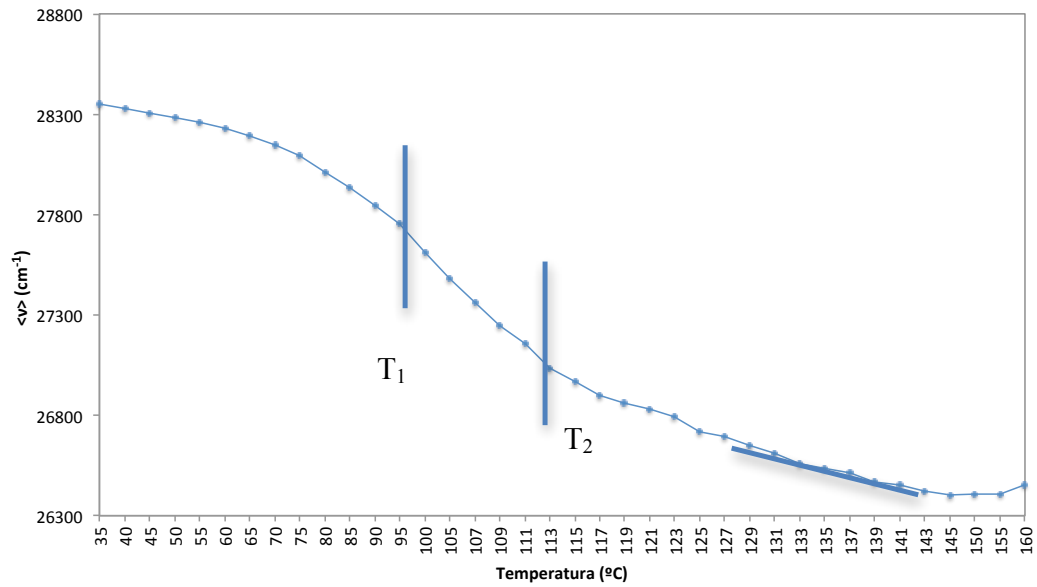


Figura 4.29.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm⁻¹) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+1%BT.

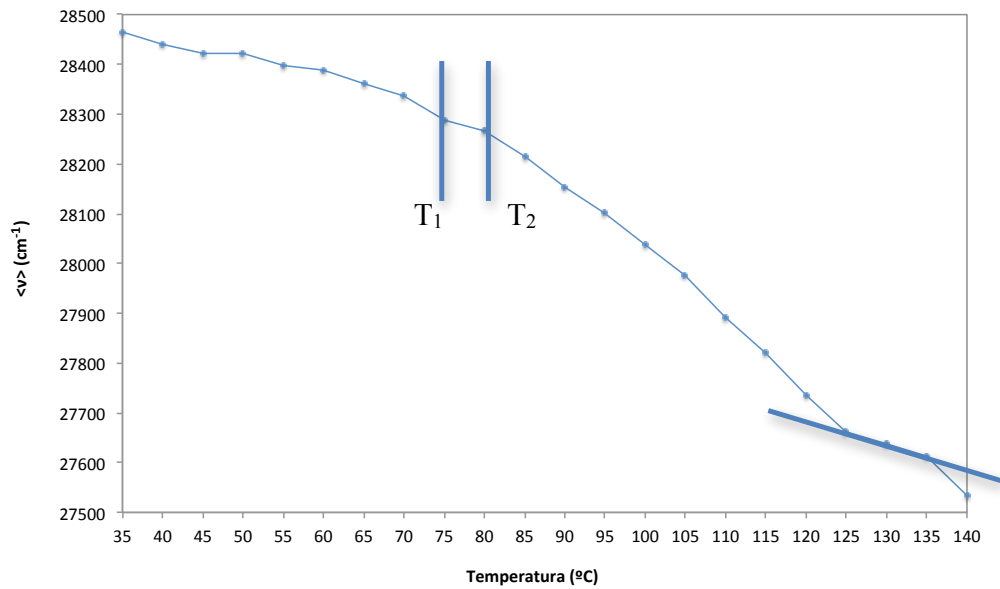


Figura 4.30.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm⁻¹) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+2%BT.

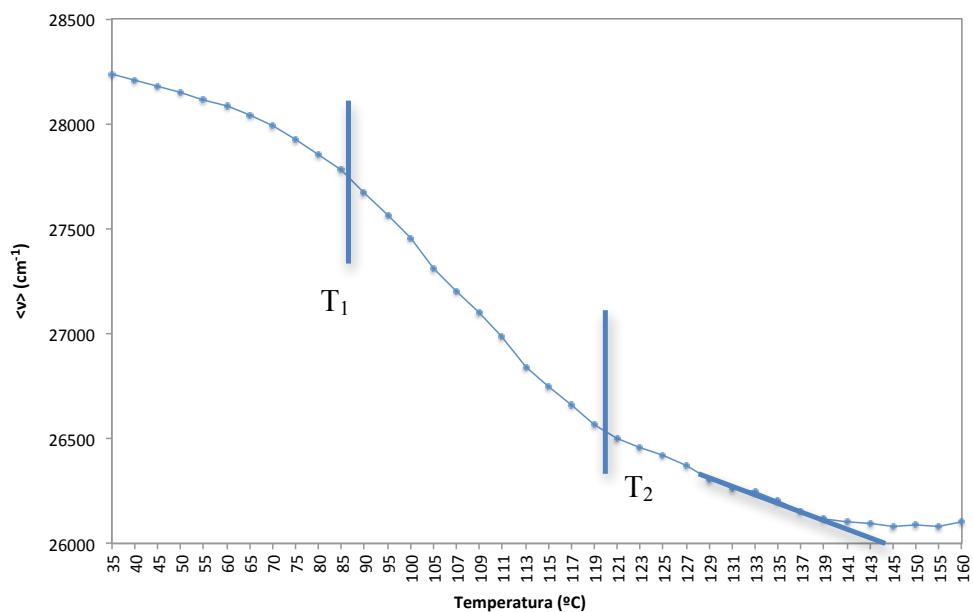


Figura 4.31.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm⁻¹) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+4%BT.

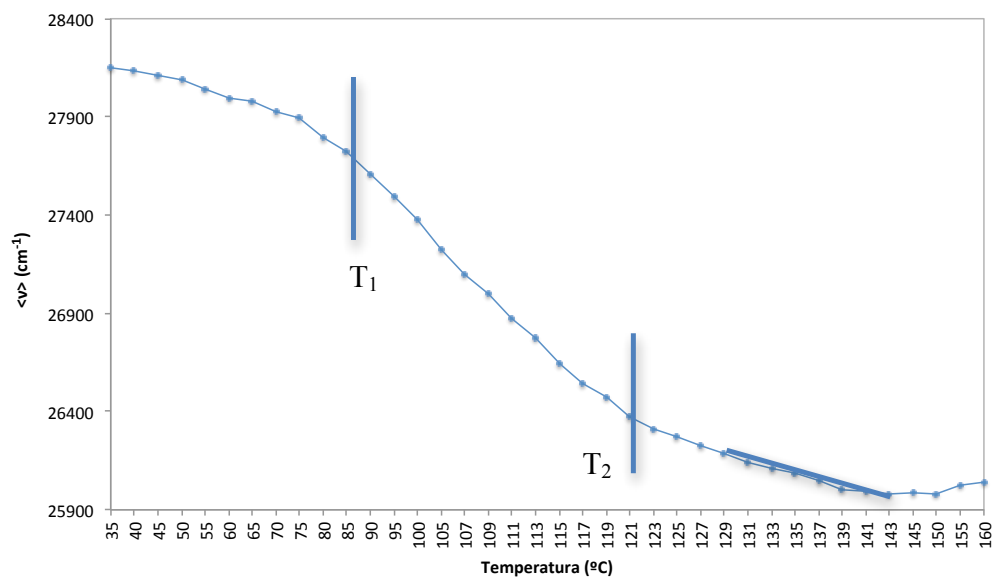


Figura 4.32.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm⁻¹) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+10%BT.

MUESTRA	Intervalo de temperatura para el BT (°C) (cambio de pendiente)	Intervalos de temperatura para el PS (°C)		
		Estado vítreo	Transición vítrea	Estado Fundido
PS triturado	/	35-85	85-90	90-140
PS molido	/	35-90	90-105	105-140
PS+1%BT	131-137	35-95	95-113	113-160
PS+2%BT	125-135	35-75	75-80	80-140
PS+4%BT	133-139	35-85	85-119	119-160
PS+10%BT	131-139	35-85	85-121	121-160

Tabla 4.2.- Intervalos de temperatura para $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función de la temperatura (°C).

c) LogT

Para el cálculo y análisis de la temperatura de transición vítrea se ha utilizado la evolución del primer momento en función del logT. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 4.3. Podemos observar como disminuye la temperatura de transición vítrea de la muestra molida respecto a la triturada. Esto podría deberse a una la escisión de las cadenas durante el proceso de molienda. Sin embargo, a partir de la muestra de 2%BT, la T_g vuelve a aumentar. Para este caso, podemos pensar que el movimiento de las cadenas está más restringido para las muestras con nanopartículas, lo que impide su movimiento y por tanto, hace que aumente la T_g .

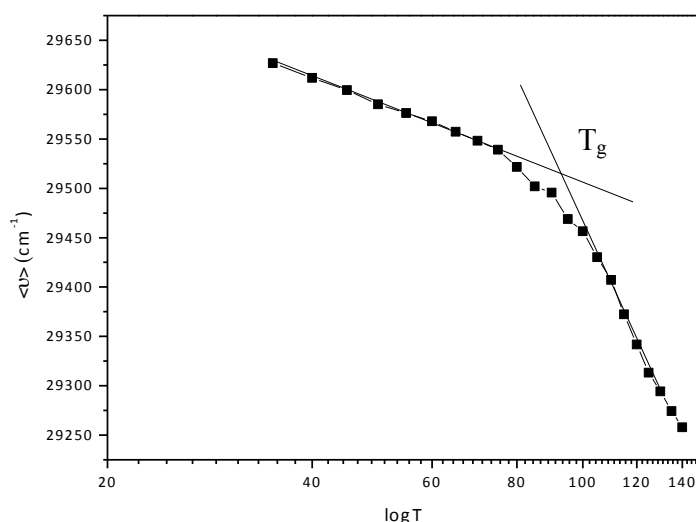


Figura 4.33.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función del LogT para la muestra de triturado.

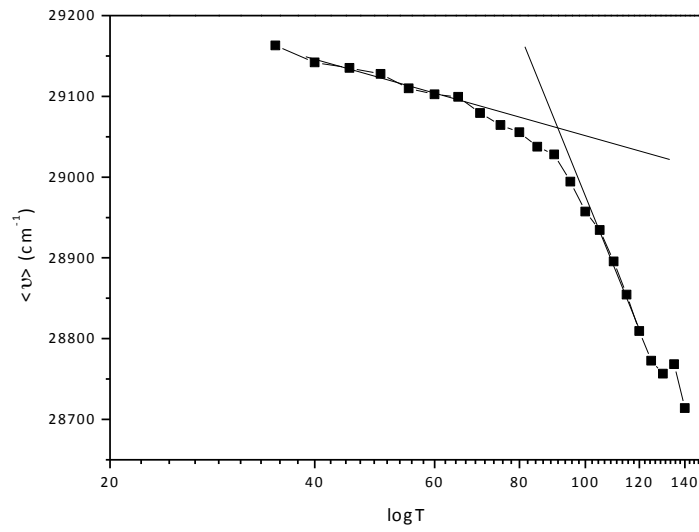


Figura 4.34.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm⁻¹) en función del LogT para la muestra de molido.

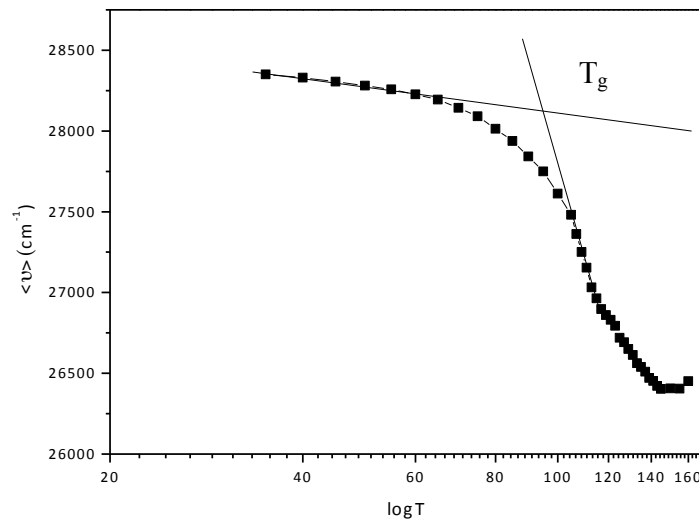


Figura 4.35.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm⁻¹) en función del LogT para la muestra de PS+1%BT.

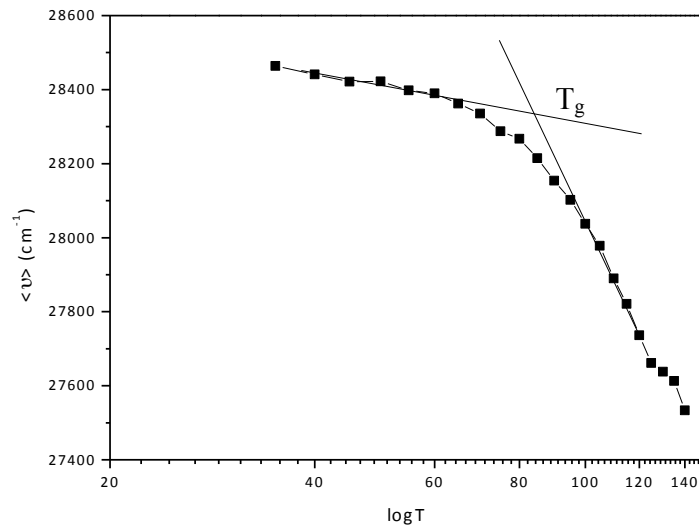


Figura 4.36.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función del $\text{Log}T$ para la muestra de PS+2%BT.

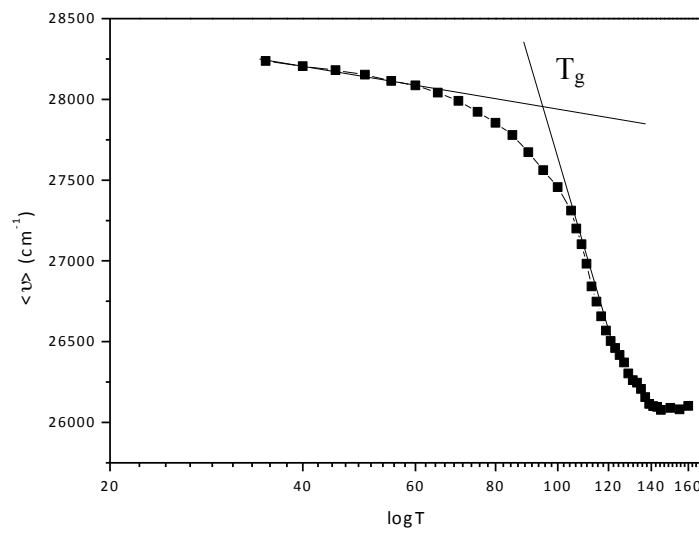


Figura 4.37.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función del $\text{Log}T$ para la muestra de PS+4%BT.

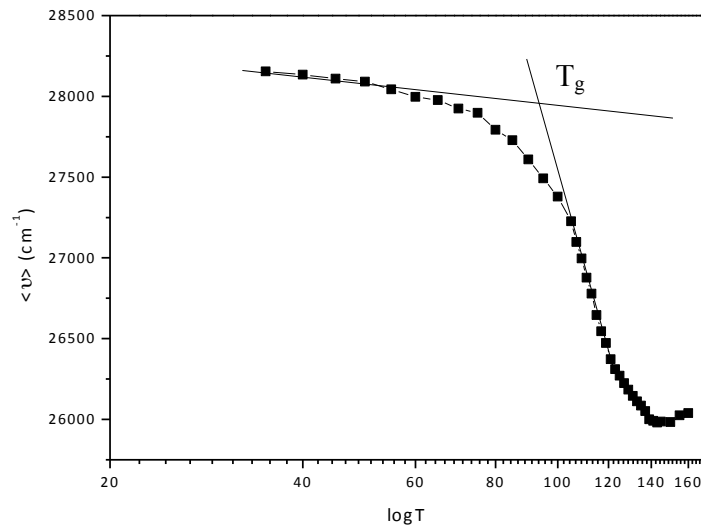


Figura 4.38.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función del $\log T$ para la muestra de PS+10%BT.

MUESTRA	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
PS triturado	94.60
PS molido	90.09
PS+1%BT	87
PS+2%BT	82.6
PS+4%BT	95.6
PS+10%BT	95

Tabla 4.3.- Temperatura de transición vítrea calculadas para cada muestra a partir del primer momento en función del $\log T$.

d) Relación de bandas

En los siguientes casos se observa como en función de la temperatura, la relación de bandas disminuye. Resulta significativa la caída de la relación del PS molido respecto al PS triturado. También, se observa cómo la relación de bandas se mantiene prácticamente sin variaciones para las muestras con nanopartículas.

d.1) Relación de bandas 324-383nm

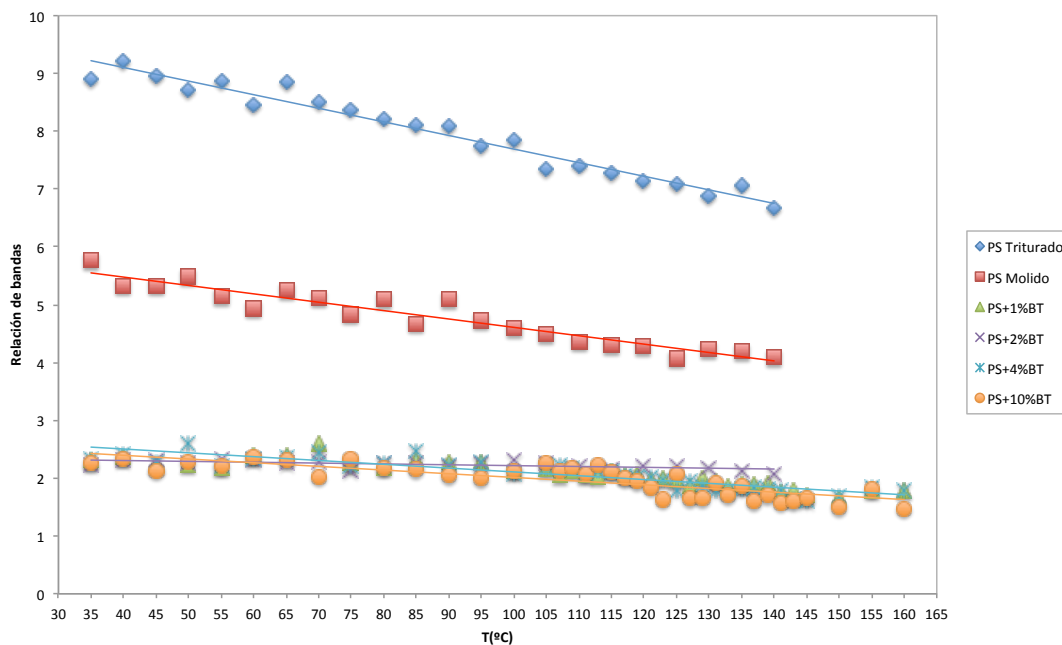


Figura 4.39.- Comparativa de la relación de bandas (I_{324nm}/I_{383nm}) en el intervalo 35-160°C para las muestras tratadas térmicamente y sometidas a transiciones térmicas.

d.2) Relación de bandas excímero-monómero (322-284nm)

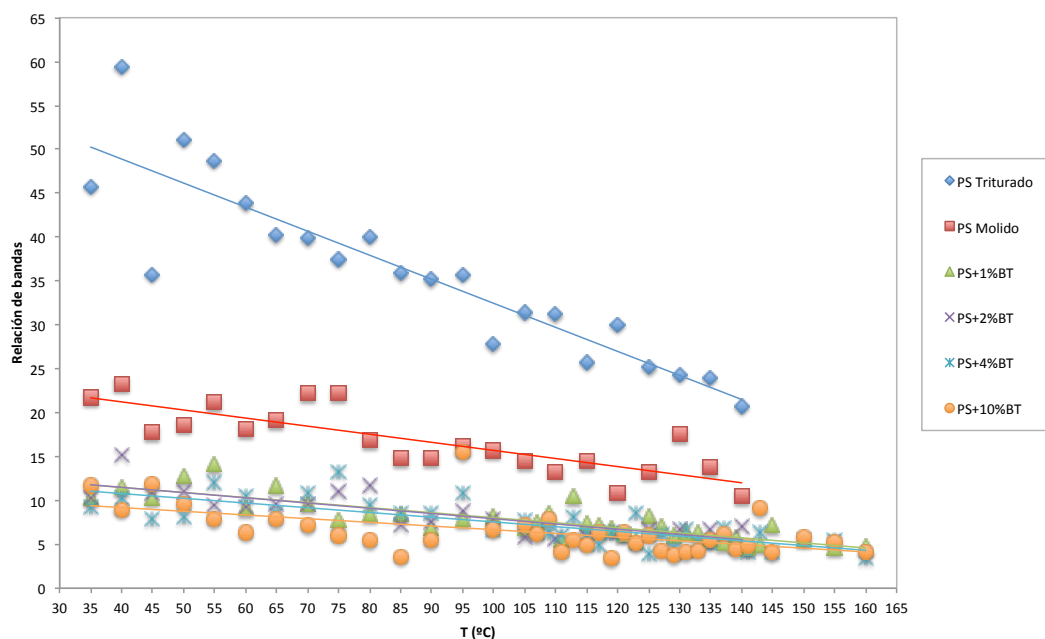


Figura 4.40.- Comparativa de la relación de bandas excímero-monómero (I_{322nm}/I_{284nm}) en el intervalo 35°C-160°C para las muestras tratadas térmicamente en las transiciones térmicas.



En conclusión, mediante el estudio de transiciones térmicas por espectroscopía de fluorescencia en la matriz se ha tratado de conocer los cambios en el entorno del material (PS). Para ello, se han utilizado diferentes parámetros fotofísicos y se ha observado su evolución respecto a la temperatura. Cada parámetro nos ha aportado información sobre los cambios en el material y el comportamiento de las muestras al ser sometidas a un tratamiento térmico o al contener mayor o menor cantidad de nanopartículas. Por último, destacar que gracias al primer momento $\langle u \rangle$ hemos identificado las diferentes regiones y estados en los que se encuentra el material para el intervalo de temperaturas que hemos escogido (35-160°C).



4.2.- ESTUDIO DE TRANSICIONES TÉRMICAS EN LA INTERFASE DE MATERIALES COMPUESTOS PS-BaTiO₃.

En este apartado se han recogido los resultados obtenidos tras haber realizado el estudio de transiciones térmicas en la interfase del material compuesto PS-BaTiO₃. Como ya se ha mencionado en apartados anteriores, para poder realizar este estudio por espectroscopía de fluorescencia ha sido necesario el anclaje de una sonda fluorescente (Rhdb) al BaTiO₃. La elección de dicha sonda, que se ha tratado en el apartado de la parte experimental, ha tenido como objetivo que su emisión no interfiera con la fluorescencia intrínseca del PS, es decir, la excitación se realiza a longitudes de onda lo suficientemente grandes como para no excitar los grupos fenilo del PS.

Para este bloque de resultados se ha trabajado con las cuatro muestras que tenían nanopartículas: PS+1%BT, PS+2%BT, PS+4%BT y PS+10%BT. Al igual que en el caso de la matriz, se han recogido los espectros de emisión de cada muestra en función de la temperatura.

Posteriormente, se han calculado diferentes parámetros fotofísicos para llegar a diferentes conclusiones sobre el alcance de las transiciones térmicas en la interfase. Los resultados que se muestran a continuación, reflejan que el fluoróforo utilizado nos ha aportado información tanto del BaTiO₃ (al que estaba anclado) como del PS con el que estaba en contacto.

4.2.1.- Transiciones térmicas en la interfase

El objetivo de este apartado es determinar el efecto del aumento de la temperatura (desde 35°C hasta 160°C) en las diferentes muestras estudiadas. En primer lugar, se muestran los espectros de fluorescencia en función de la temperatura y posteriormente el valor de los distintos parámetros fotofísicos obtenidos en función de la temperatura.



i. Efecto de la temperatura en los espectros de emisión de fluorescencia.

Si observamos las figuras 4.41 a 4.44, pertenecientes a las muestras con nanopartículas y sonda fluorescente, observamos como en todas ellas se produce una disminución de la intensidad de fluorescencia según aumenta la temperatura. Este primer efecto observado puede explicarse mediante el rendimiento cuántico de fluorescencia (véase expresión 2.10), donde el aumento de los procesos no radiativos hace que disminuya la intensidad de fluorescencia.

Por otra parte, si comparamos los diferentes espectros de emisión obtenidos en la caracterización (figuras 3.22, 3.24, 3.34, 3.37) con los obtenidos tras la realización de las transiciones térmicas (figuras 4.41 a 4.44) vemos como el máximo se ha desplazado ligeramente hacia menores longitudes de onda. Esto implica una mayor energía para la emisión de fluorescencia cuando el cromóforo se encuentra anclado en la superficie de las partículas. La explicación a este fenómeno se debe a que tras la preparación de las muestras, las nanopartículas con fluoróforo se encuentran ancladas al BT, y por tanto, no se pueden mover. Además, podemos observar que el máximo está localizado aproximadamente a 572nm, por tanto, la emisión fluorescente es independiente del porcentaje de nanopartículas, al menos hasta concentraciones del 10%.

Por último, en los espectros de emisión se puede observar una banda a 750nm atribuible a la lámpara de Xenon [49, 50]. En fluorescencia, la dispersión Rayleigh ocurre cuando un electrón se excita a un nivel vibracional más alto que el nivel fundamental sin transición electrónica; en este caso la energía se conserva y un fotón de la misma energía se reemite dentro de 10^{-15} s, mientras que el electrón, vuelve a su estado original. Este proceso, en general, es causado por las moléculas de soluto que oscilan a la misma frecuencia que la radiación incidente, y por eso emiten a la misma longitud de onda de la radiación incidente. La dispersión de Rayleigh ocurre a todas las longitudes de onda y este problema es mayor cuando los espectros de absorción y emisión de los fluoróforos están a longitudes de onda muy cercanas. Esta dispersión no proporciona ninguna información acerca de las características de fluorescencia de la muestra y, en lo posible, debe ser disminuida o eliminada [51].

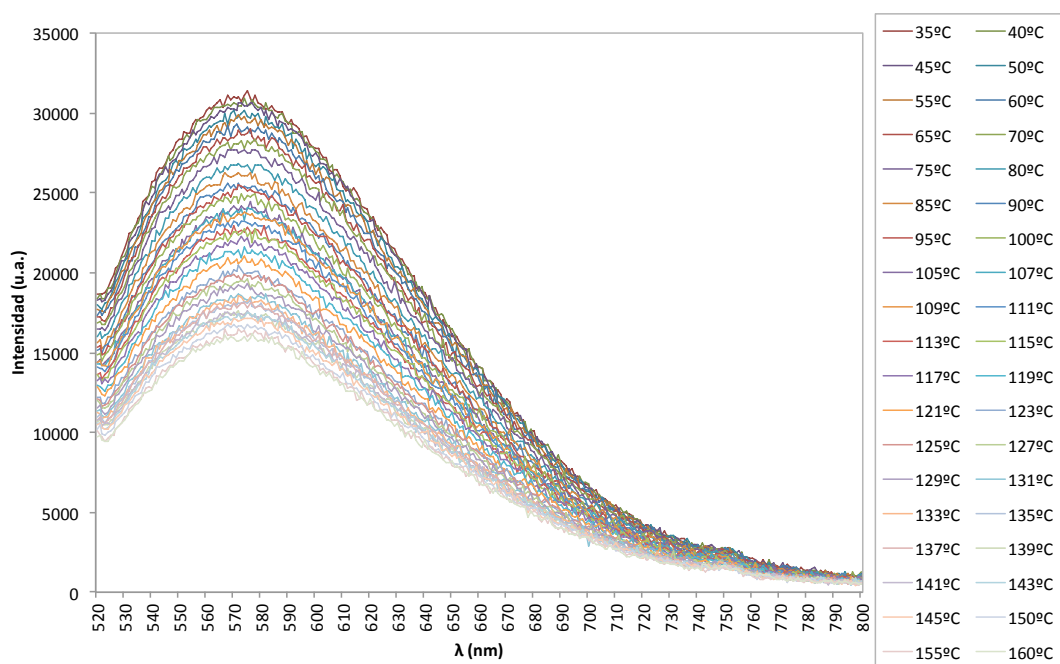


Figura 4.41.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS+1%BT-RhdB en el intervalo de temperaturas 35 a 160°C.

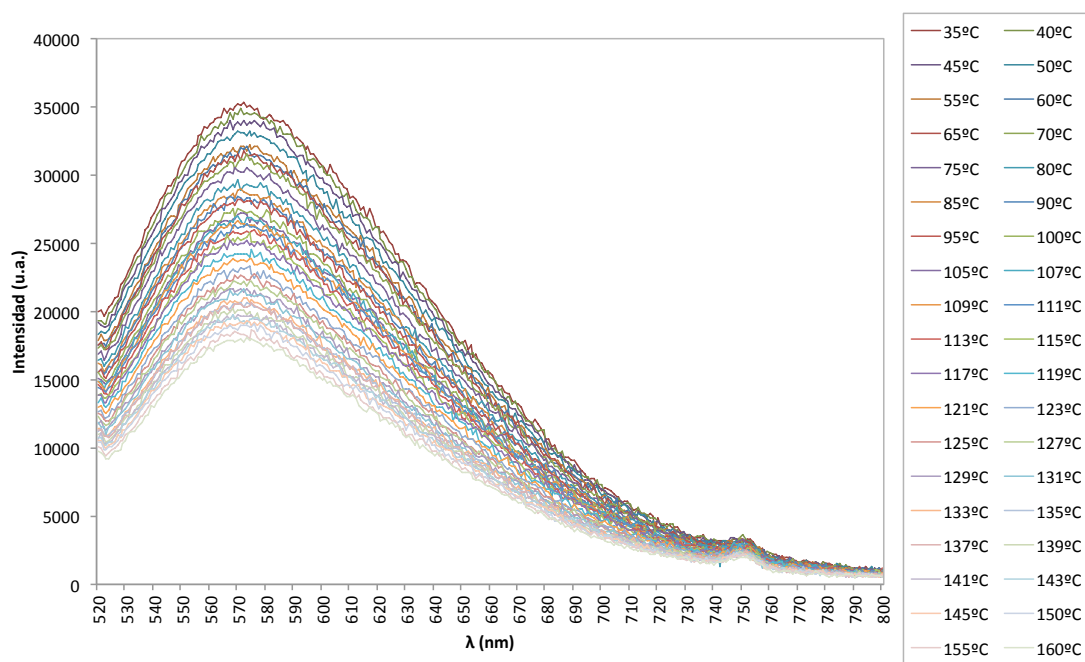


Figura 4.42.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS+2%BT-RhdB en el intervalo de temperaturas 35 a 160°C.

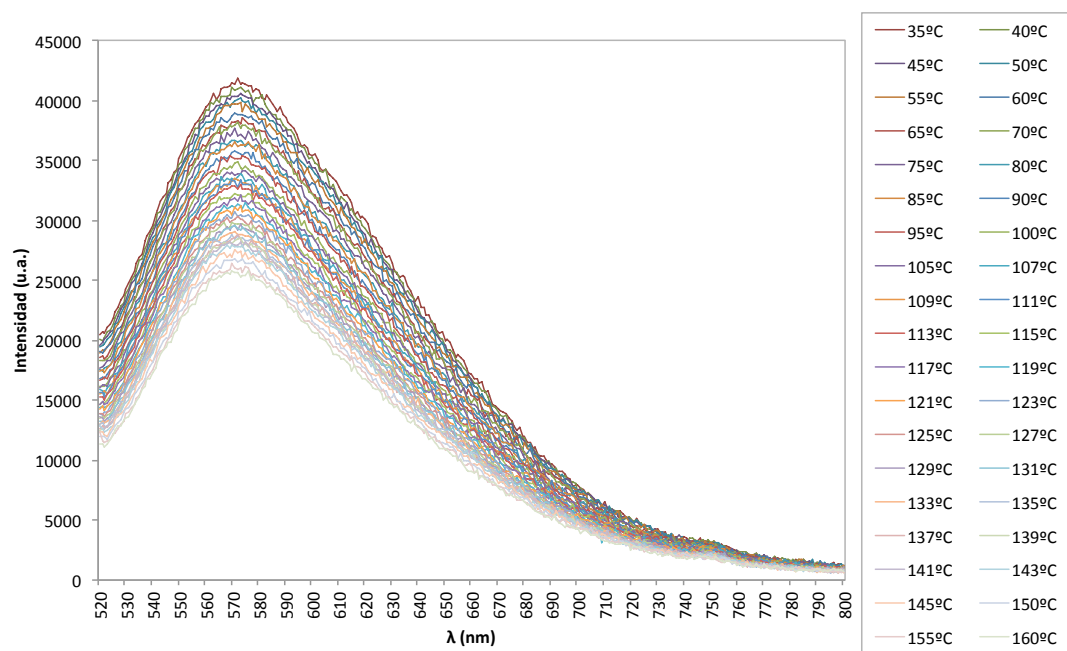


Figura 4.43.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS+4%BT-RhdB en el intervalo de temperaturas 35 a 160°C.

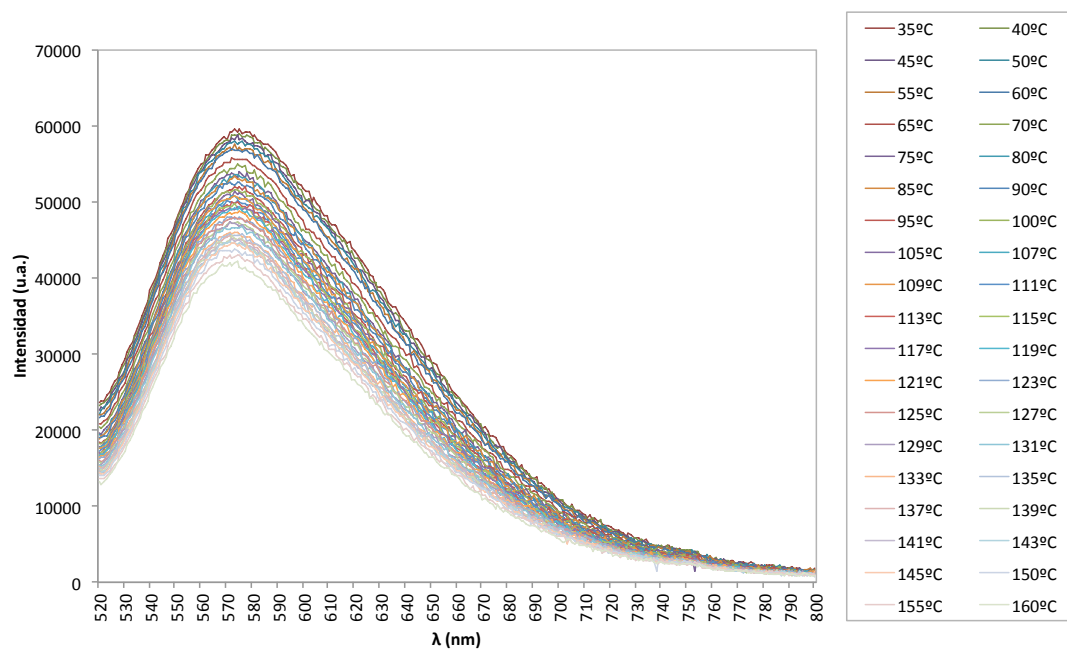


Figura 4.44.- Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra de PS+10%BT-RhdB en el intervalo de temperaturas 35 a 160°C.

ii. Análisis de la evolución de los parámetros fotofísicos con la temperatura.

Para el cálculo de los parámetros fotofísicos se han tomado como límites de integración 526 y 740nm. Así, hemos tratado de evitar interferencias en los resultados fruto de la dispersión de Rayleigh. Los parámetros fotofísicos tratados en este apartado son la intensidad integrada, el primer momento y LnI .

La interpretación de los resultados no resulta sencilla. Aunque la sonda está anclada a las nanopartículas de BaTiO_3 y nos aporta información sobre los cambios internos, también está en contacto con las partículas de PS y podemos estar recibiendo información de forma simultánea de ambas partes del material compuesto.

a) Intensidad integrada

Las figuras 4.45 a 4.48 reflejan la evolución de la intensidad integrada de fluorescencia con la temperatura para las muestras PS+1%BT-RhdB, PS+2%BT-RhdB, PS+4%BT-RhdB y PS+10%BT-RhdB.

Para la interpretación de los resultados nos hemos centrado en como evoluciona este parámetro fotofísico a medida que aumentamos la temperatura. Estas gráficas muestran un comportamiento típico de polímeros donde los cambios bruscos en el valor de la intensidad se pueden atribuir a la transición vítrea [34]. También, debemos tener en cuenta que el fluoróforo está anclado a la interfase, y por tanto, podemos tener intervalos de temperatura que pertenezcan a cambios en la misma.

Así pues, podemos atribuir la temperatura T_1 y T_2 a cambios en el PS en lo que se ha identificado como temperatura de transición vítrea y la T_3 a la temperatura de Curie perteneciente al BaTiO_3 (ver apartado de fundamentos). Cabe destacar que en la figura 4.47, al interpretar la disminución de la intensidad, sólo se aprecia un pequeño salto atribuible a un cambio en la interfase, pero no en la matriz. En la tabla 4.4 se han recogido todas las temperaturas identificadas.

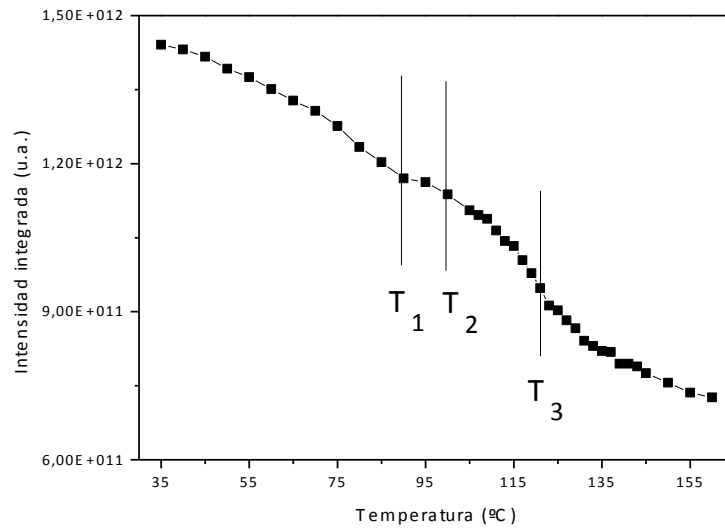


Figura 4.45.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+1%BT-RhdB.

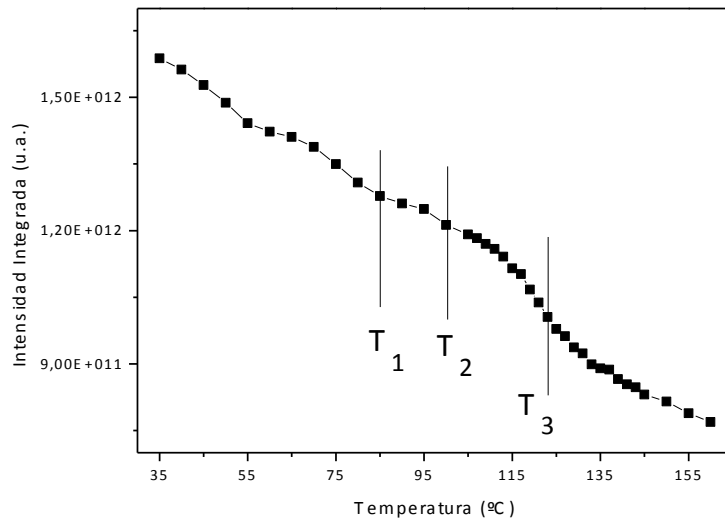


Figura 4.46.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+2%BT-RhdB.

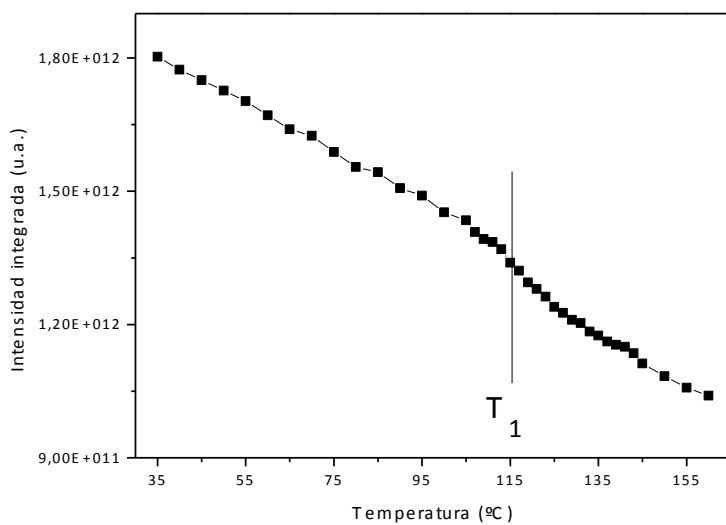


Figura 4.47.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+4%BT-RhdB.

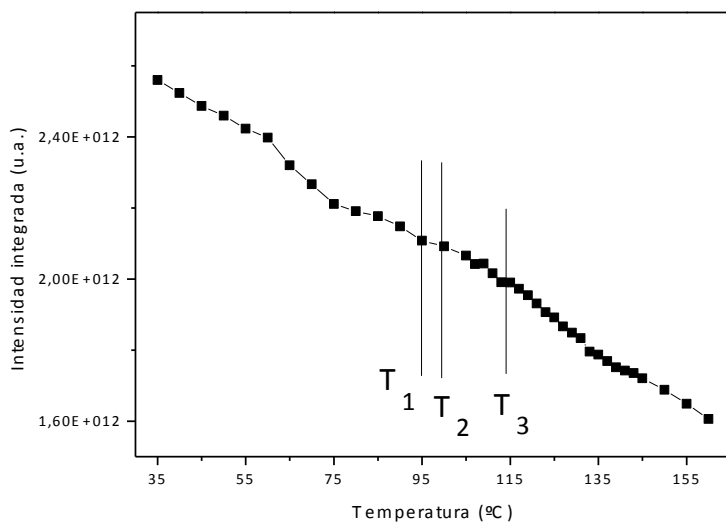


Figura 4.48.- Intensidad integrada (u.a.) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+10%BT-RhdB.

MUESTRA	TEMPERATURA (°C)		
	T ₁	T ₂	T ₃
PS+1%BT-RhdB	90	100	121
PS+2%BT-RhdB	85	100	121
PS+4%BT-RhdB	/	/	115
PS+10%BT-RhdB	95	100	113

Tabla 4.4.- Temperaturas obtenidas mediante el parámetro fotofísico de la intensidad integrada.

A partir del $\ln I$, en estudios en sistemas poliméricos se ha revelado que un cambio brusco en la tendencia de intensidad de fluorescencia a ciertas temperaturas muestran una variación en el índice de refracción del sistema [40, 44]. Por ello, nos centraremos en los cambios bruscos de tendencia para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g). En la tabla 4.6 se recogen dichas temperaturas para cada muestra. Los resultados muestran unos valores de T_g próximos al teórico.

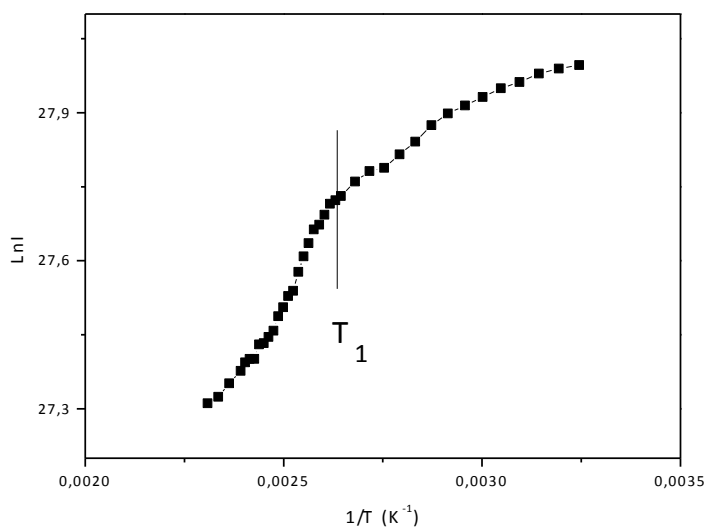


Figura 4.49.- $\ln I$ en función de $1/T$ (K^{-1}) para la muestra de PS+1%BT-RhdB.

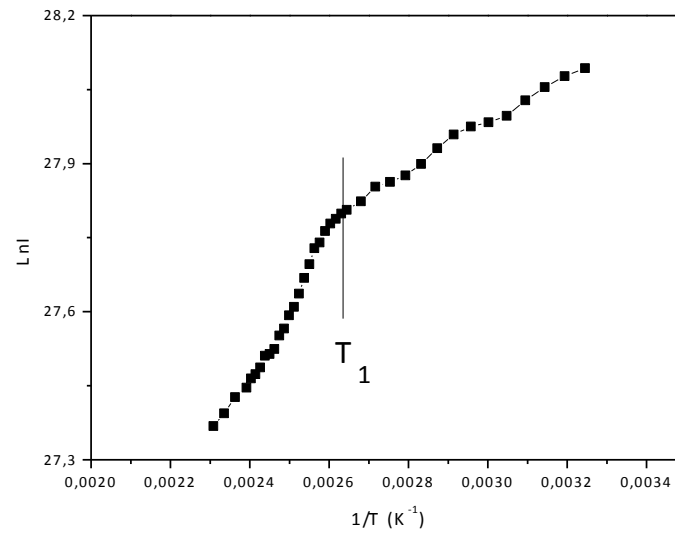


Figura 4.50.- $\ln I$ en función de $1/T$ (K⁻¹) para la muestra de PS+2%BT-RhdB.

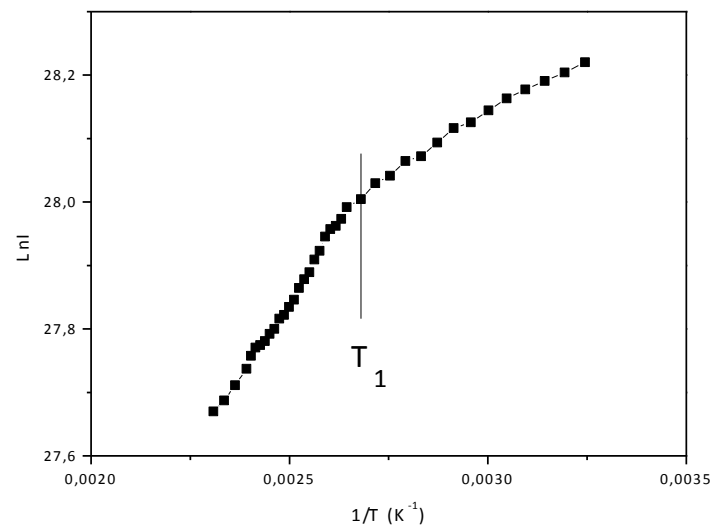


Figura 4.51.- $\ln I$ en función de $1/T$ (K⁻¹) para la muestra de PS+4%BT-RhdB.

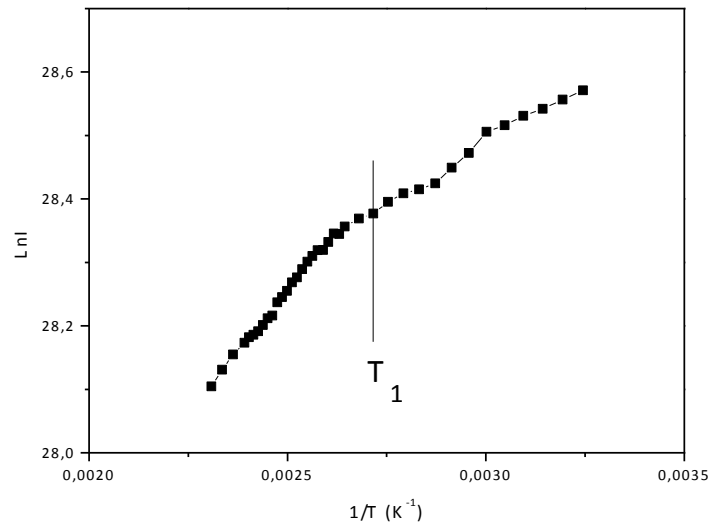


Figura 4.52.- LnI en función de $1/T$ (K^{-1}) para la muestra de PS+10%BT-RhdB.

MUESTRA	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
PS+1%BT-RhdB	106
PS+2%BT-RhdB	108
PS+4%BT-RhdB	95
PS+10%BT-RhdB	92

Tabla 4.5.- Temperaturas de transición obtenidas mediante el parámetro fotofísico LnI .

b) Primer momento

En las figuras 4.49 a 4.52 se recogen las gráficas del primer momento en función de la temperatura para las cuatro muestras estudiadas. La variación de este parámetro indica la aparición de diferentes fases en el material a estudiar [44, 52].

Para determinar los intervalos de temperatura nos hemos centrado en los cambios en la pendiente de $\langle \nu \rangle$. Dichos cambios representan diferentes estados del material que estamos estudiando. Así pues, entre las temperaturas T_1 y T_2 tendremos la T_g y entre la T_3 y T_4 la temperatura de Curie relativa al BaTiO_3 . En la tabla 4.5, han recogido los intervalos de temperatura para cada muestra.

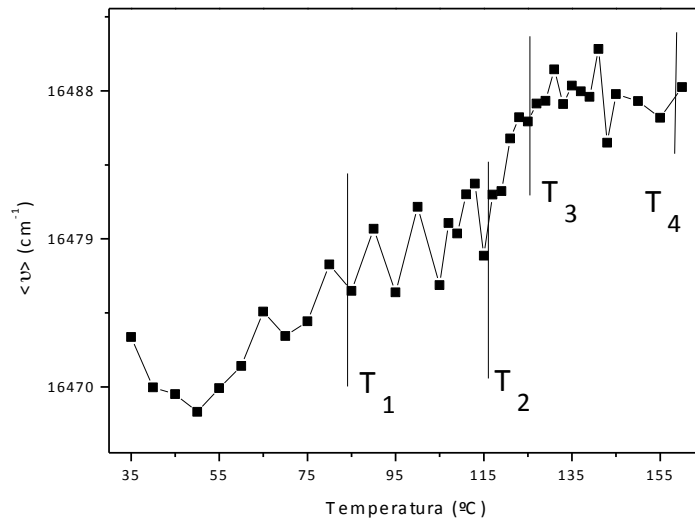


Figura 4.53.- Primer momento $\langle v \rangle$ (cm^{-1}) en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para la muestra de PS+1%BT-RhdB.

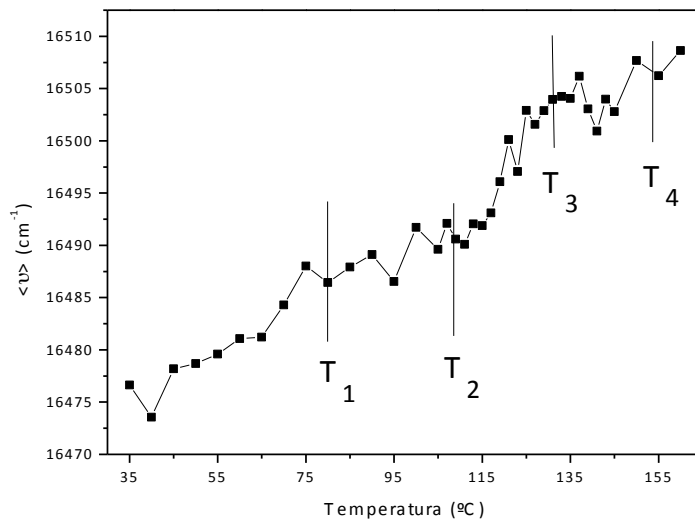


Figura 4.54.- Primer momento $\langle v \rangle$ (cm^{-1}) en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para la muestra de PS+2%BT-RhdB.

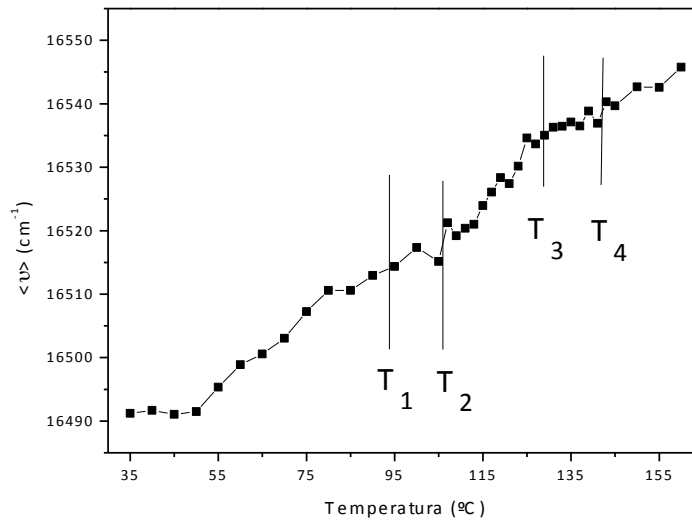


Figura 4.55.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm⁻¹) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+4%BT-RhdB.

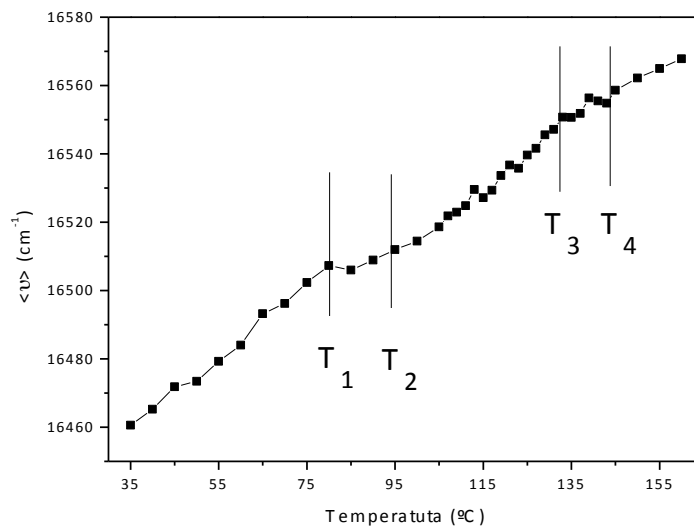


Figura 4.56.- Primer momento $\langle \nu \rangle$ (cm⁻¹) en función de la temperatura (°C) para la muestra de PS+10%BT-RhdB.



MUESTRA	Temperatura (°C)			
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
PS+1%BT-RhdB	85	115	125	160
PS+2%BT-RhdB	80	107	129	155
PS+4%BT-RhdB	95	105	129	141
PS+10%BT-RhdB	80	95	131	141

Tabla 4.6.- Temperaturas obtenidas mediante el parámetro fotofísico del primer momento.

Por concluir, gracias a la sonda fluorescente hemos podido estudiar las transiciones térmicas en la interfase. Mediante los diferentes parámetros fotofísicos hemos podido analizar los datos de una manera más detallada llegando a la conclusión de que al estar en contacto la sonda fluorescente con las partículas de poliestireno, los datos que hemos recogido pertenecen también a la matriz. Así pues, destacamos el LnI como parámetro que de una manera más clara nos ha facilitado el cálculo de la T_g . Mientras, mediante el primer momento y la intensidad integrada hemos obtenido diferentes regiones donde el material o los materiales estaban sufriendo modificaciones al aumentar la temperatura.



5.- CONCLUSIONES

En este proyecto se han estudiado las transiciones térmicas en materiales compuestos basados en PS-BaTiO₃. El trabajo se ha centrado en el estudio de las transiciones térmicas en la matriz y en la interfase de los materiales compuestos, empleando como técnica fundamental de análisis y caracterización la espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario.

El estudio de las transiciones térmicas en la matriz polimérica se ha realizado a partir de la emisión intrínseca del poliestireno registrando espectros de emisión en función de la temperatura. Para ello, se han optimizado las condiciones para el correcto estudio del PS a partir de diferentes caracterizaciones del material.

El análisis de los resultados obtenidos se ha realizado a partir de distintos parámetros fotofísicos: intensidad integrada, primer momento y relación de bandas. A partir de la intensidad integrada es posible determinar un intervalo de temperaturas vinculado a las transiciones térmicas. El primer momento de emisión de fluorescencia ha permitido determinar la temperatura de transición vítrea en este tipo de materiales. Además, en el caso de las muestras con nanopartículas de BaTiO₃ fue posible determinar un cambio en este parámetro asociado a la temperatura de Curie de las partículas. Por otra parte, la relación de bandas excímero-monómero y 324-383nm resultó no ser lo suficientemente sensible para el estudio de estos cambios con la temperatura.

Para el estudio de las transiciones térmicas en la interfase, fue necesario realizar una modificación superficial de las partículas. Se optimizó el protocolo de modificación superficial de las nanopartículas BaTiO₃ y el posterior anclaje de una sonda fluorescente para poder realizar el estudio de las transiciones térmicas.

Se observó que el método de preparación de muestras por molienda criogénica no era óptimo para el estudio de la interfase pues se perdía la señal de fluorescencia de la sonda. Por ello, se optimizó otro método: casting.



Tras desarrollar un protocolo de modificación superficial y marcaje de la sonda óptimo, se procedió con el estudio de las transiciones térmicas en la interfase. A partir de los parámetros fotofísicos, hemos sido capaces de identificar modificaciones tanto en la interfase (objeto de estudio) como en la matriz.

Análogamente, mediante la intensidad integrada y el primer momento, se han identificado diferentes intervalos asociados a la T_g y la temperatura de Curie en la interfase de los materiales compuestos.

Comparando los resultados obtenidos en la matriz y la interfase vemos que en ambos casos se han obtenido resultados similares y por tanto, comparables.

6.- REFERENCIAS

- [1] YANG, J; He, G.S; ZHANG, B; LUO, W.A; CHEN, X.D; FU, R.W; ZHANG, M.Q. Interfacial adhesion of nanoparticles in polymer blends by intrinsic fluorescence spectra. *eXPRESS Polymer Letters*, 2011, Vol.5 No.9, pages 799-808.
- [2] ATVARIS, T.D.Z; SABADINI, E; FRANCHETTI, S.M. *Eur. Polym. Journal*, 1993, Vol. 29, page 1259.
- [3] OLMOS, D; AZNAR, A.J; GONZÁLEZ-BENITO, J; BASELGA, J. A fluorescence method to estimate the distribution of stresses in polymer materials. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, Volumes 143–144, pages 495-500.
- [4] GONZÁLEZ-BENITO J; OLMOS, D; SÁNCHEZ, P.G; AZNAR, A.J; BASELGA, J. Kinetic study of the cure process at the silica microfibres/epoxy interface using pyrene fluorescence response. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, Vol. 143–144, pages 153-157.
- [5] OLMOS, D; LÓPEZ-MORÓN, R; GONZÁLEZ-BENITO, J. The nature of the glass fibre surface and its effect in the water absorption of glass fibre/epoxy composites. The use of fluorescence to obtain information at the interface. *Composites Science and Technology*, 2006, Vol. 66, Issue 15, Pages 2758-2768.
- [6] OLMOS, D; AZNAR, A.J; GONZÁLEZ-BENITO, J. Kinetic study of the epoxy curing at the silica particles/epoxy interface using the fluorescence of pyrene label, *Polymer Testing*, 2005, Vol. 24, Issue 3, Pages 275-283.
- [7] GONZÁLEZ-BENITO J; OLMOS, D; AZNAR, A.J; BASELGA, J. Kinetic study of epoxy curing in the glass fiber/epoxy interface using dansyl fluorescence. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, Vol. 267, Issue 1, Pages 117-126.
- [8] TURRIÓN, S.G; OLMOS, D; GONZÁLEZ-BENITO, J. Complementary characterization by fluorescence and AFM of polyaminosiloxane glass fibers coatings. *Polymer Testing*, 2005, Vol. 24, Issue 3, Pages 301-308.
- [9] TURRIÓN, S.G; OLMOS, D; EKIZOGLU, N; GONZÁLEZ-BENITO, J. Fluorescence response from anthracene labeled polystyrene to study its thermal transitions. *Polymer*, 2005, Vol. 46, Issue 12, Pages 4023-4031.



- [10] ALBALÁ, R; OLMOS, D; AZNAR, A.J; BASELGA, J; GONZÁLEZ-BENITO, J. Fluorescent labels to study thermal transitions in epoxy/silica composites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, Vol. 277, Issue 1, Pages 71-78.
- [11] Chia-Chen Li, Shinn-Jen Chang, Jyh-Tsung Lee, Wei-Sheng Liao, Efficient hydroxylation of BaTiO₃ nanoparticles by using hydrogen peroxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, Vol. 361, Pages 143-149.
- [12] IJIMA, M; SATO, N; LENGGORO, I.W; KAMIYA, H. Surface modification of BaTiO₃ particles by silane coupling agents in different solvents and their effect on dielectric properties of BaTiO₃/epoxy composites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, Vol. 352, pages 88-93.
- [13] CHAWLA, K. K., *Composite Materials: Science and Engineering*, 2nd Edition, New York: Springer, 1998, pages 483.
- [14] BESEDNJAK, A. *Materiales compuestos: procesos de fabricación de embarcaciones*. Barcelona: Edicions UPC, 2005, pages 132.
- [15] CALLISTER Jr., W.D. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Barcelona: Editorial Reverté, 2007.
- [16] MICHAELI, W. *Introducción a la tecnología de los plásticos*. Ed. Hanser, 2000.
- [17] MORALES ANTIGÜEDAD, G. "Procesado y caracterización de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con nanofibras de carbono para aplicaciones tecnológicas", Directores: María Isabel Barrena Pérez, José María Gómez de Salazar y Caso de los Cobos. Universidad Complutense de Madrid, Dpto. Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, 2008.
- [18] HULL, D; CLYNE, T.W. *An introduction to composite materials*. 2nd Edition, New York: Cambridge University Press, 1996.
- [19] CHIVITE LARZABAL, J. "Estudio por fluorescencia intrínseca y FT-NIR del efecto de la presencia de nanopartículas de SiO₂ en las transiciones térmicas del PS", Director: Fco. Javier González-Benito. Universidad Carlos III de Madrid, Dpto. de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química, 2010.
- [20] MIRAVETE, A. *Materiales Compuestos*. Ed. Reverte, 2003, pages 953.
- [21] CARDARELLI, F. *Materials Handbook: a concise desktop reference*. 2nd Edition. Arizona: Springer, 2000, pages 595.



- [22] RUBIN, I.I. *Handbook of Plastic Materials and Technology*. 1st Edition. Wiley-Interscience, 1990, pages 1792.
- [23] MARK, J. E. *Polymer Data Handbook*, New York: Oxford University Press, 1999.
- [24] AREIZAGA, J; CORTAZAR, M; ELORZA, J. *Polímeros*. Editorial Síntesis, 2002, pages 438.
- [25] POZUELO DE DIEGO, J. Asignatura de Química de los materiales, Tema 6, Materiales metálicos, cerámicos y polímeros, Dpto. Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Carlos III de Madrid, 2008.
<<http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/quimica-de-los-materiales/Material%20de%20clase/tema-6.-materiales-metalicos-ceramicos-y-polimeros-iii>> (Consulta: 15/03/2012).
- [26] YE, Zuo Gang. *Handbook of dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials: synthesis, properties and applications*. Woodhead, 2008, pages 1060.
- [27] MONTERO SÁNCHEZ F. "Nuevos materiales nanocompuestos basados en Polifluoruro de Vinilideno y nanopartículas de BaTiO₃", Director: Fco. Javier González Benito y Dania Olmos, Universidad Carlos III de Madrid, Dpto. de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química, 2011.
- [28] HSIAO-LIN, W. *Structure and Dielectric Properties of Perovskite – Barium Titanate (BaTiO₃)*, San Jose State University, 2002.
- [29] MOSTAGHACI, H; BROOK, R. J. Microstructure development and dielectric properties of fast-fired BaTiO₃ ceramics. *Journal of Materials Science*. 1986, Vol. 21, 3575-3580.
- [30] SMITH, M. B; PAGE, K; SIEGRIST, T; REDMOND, P. L; WALTER, E. C; RAM SESHADRI, BRUS L. E; STEIGERWALD, M. L., Crystal Structure and the Paraelectric-to-Ferroelectric Phase Transition of Nanoscale BaTiO₃, *JACS Articles*, 2008.
- [31] HSIAO-LIN, WANG. *Structure and Dielectric Properties of Perovskite -Barium Titanate (BaTiO₃)*, 2002.
- [32] ESPINOSA GARCÍA, E; PASTOR PEYDRÓ, M; SILES CHINCHILLA, M. *Titanato de Bario*. Universidad de Alicante 2012.
- [33] Infrared Spectroscopy: Theory, Chapter 15, Online edition for students of organic chemistry lab courses at the University of Colorado, Boulder, Dept of Chem and Biochem, 2002.



Disponible en web: <<http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/irtutor/IRtheory.pdf>>

[34] ALBALÁ SAIZ, R. "Método fluorimétricos para la detección de transiciones térmicas en interfase refuerzo/matriz en materiales compuestos de matriz polimérica", Directores: Dania Olmos, Fco. Javier González Benito. Universidad Carlos III de Madrid, Dpto. de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química, 2003.

[35] TSAI, S. W; MIRAVETE, A. *Diseño y análisis de materiales compuestos*. Ed. Reverté, 1988, pages 570.

[36] PASTO, D. J; JOHNSON, C. R. *Determinación de estructuras orgánicas*. Barcelona: Ed. Reverté, 2003, pages 579.

[37] ALBELLA, J. M; CINTAS, A. M; MIRANDA, T; SERRATOSA, J. M. *Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización*. C.S.I.C., 1993.

[38] ROSSI, B. *Fundamentos de óptica*. Ed. Reverté, 2003.

[39] HARRIS, D. C. *Análisis Químico Cuantitativo*. 2ª edición. Ed. Reverté, 2001.

[40] LAKOWICZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Third Edition, Baltimore, 2006, pages 929.

[41] GONZALEZ-BENITO, J. "Modificación superficial de fibras de vidrio, Microestructura, propiedades y degradación". Tesis Doctoral. Universidad Carlos III de Madrid, Dpto. de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química, 1999.

[42] CASTRILLO SÁNCHEZ, P. D. "Preparación, caracterización y análisis de materiales nanocompuestos basados en sistemas epoxi-caolín". Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, Dpto. de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química, 2010.

[43] KALYANASUNDARAM, K. *Photochemistry in organized and constrained media*, Ramamurthy Ed., 1991, pages 46-47.

[44] ERKIN, S. D. Novel Technique to disperse nanoparticles in polymer matrix composites, Trabajo Fin de Máster, Universidad Carlos III de Madrid, Dpto. de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química, 2009.

[45] WolframAlpha computational knowledge engine

<<http://www.wolframalpha.com/>> (Consulta: 08/04/2012)

[46] CHANG, S.; LIAO, W.; CIOU, C.; LEE, J.; LI, C. An efficient approach to derive hydroxyl groups on the surface of barium titanate nanoparticles to improve its chemical modification ability, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 329, 2009, pages 300-305.



- [47] Invitrogen, dansyl chloride, certificate of analysis
<http://tools.invitrogen.com/Content/SFS/COAPDFs/2011/1004326_D21.pdf>
(Consulta: 07/11/2011).
- [48] Exciton < <http://www.exciton.com/pdfs/Lissamine%20RhB%202.pdf>> (Consulta: 04/05/2012).
- [49] MONTALDI, M; CREDI, A; PRODI, L; GANDOLFI, M. T. *Handbook of Photochemistry*, Third Edition, Taylor and Francis Group, 2006, pages 583-600.
- [50] Hamamatsu, 2012 <http://sales.hamamatsu.com/assets/pdf/catsandguides/Xe-HgXe_TLSX1044E03.pdf> (Consulta: 10/02/2012).
- [51] BOSCO, M. V. "Seguimiento cuantitativo de procesos de degradación de contaminantes orgánicos fotosensibles mediante fluorescencia molecular y métodos de análisis de datos de múltiples vías". Tesis Doctoral. Director: María Soledad Larrechi García. Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, 2007.
- [52] MIKES, F; GONZALEZ-BENITO, J; SERRANO, B; BRAVO, J; BASELGA, J. Fluorescence monitoring of polymerization reaction. A new method for treating fluorescence experimental data, *J. Polymer*, 2002.
- [53] KIM, J.E; OHSHIMA, K; RIM, Y.H; YANG, Y.S. In-situ size control and structural characterization of barium titanate nanocrystal prepared by crystallization of amorphous phase. *Journal of Crystal Growth*. 2009, Vol. 311, pages 3749-3752.
- [54] HE, Yi. Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate-based ceramics. *Thermochimica Acta*. 2004, Vol. 419, pages 135-141.
- [55] MUELLER, V; JÄGER, L; BEIGE, H; ABICHT, H; MÜLLER, T. Thermal expansion in the Burns-phase of barium titanate stannate. *Solid State Communications*. 2004, Vol. 129, pages 157-160.